

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/85836 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 3/12,  
C08J 3/075, C08L 3/02, B01J 13/00

(DE). TOMKA, Ivan [CH/CH]; Schaffhauserstrasse  
219, CH-8057 Zürich (CH). MÜLLER, Rolf [CH/CH];  
Dölttschihalde 26, CH-8055 Zürich (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05209

(74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4,  
65189 Wiesbaden (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Mai 2001 (08.05.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 22 095.9 8. Mai 2000 (08.05.2000) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926  
Frankfurt am Main (DE).

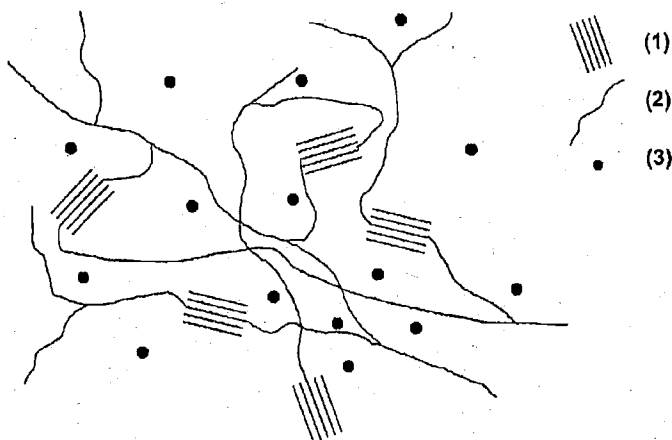
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENGIS, Holger  
[DE/DE]; Bindingstrasse 3, 60598 Frankfurt am Main

(54) Title: GEL COMPRISED OF A POLY- $\alpha$ -1,4-GLUCAN AND STARCH

(54) Bezeichnung: GEL AUS EINEM POLY- $\alpha$ -1,4-GLUCAN UND STÄRKE



(57) Abstract: The invention relates to a gel based on poly- $\alpha$ -1,4-D-glucan and, optionally, on starch as well as on a swelling agent, to a method for the production thereof, and to the use of a gel of this type.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gel auf Basis von Poly- $\alpha$ -1,4-D-Glucan und gegebenenfalls Stärke sowie einem Quellungsmitel, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung eines solchen Gels.

WO 01/85836 A1

### Gel aus einem Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan und Stärke

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gel auf Basis eines Poly- $\alpha$ -1,4-Glucans und  
5 gegebenenfalls Stärke sowie eine Verfahren zur Herstellung eines derartigen Gels  
und dessen Verwendung.

Als Gele werden elastische Mikrophasen im gequollenen Zustand bezeichnet.  
Hierbei wird die elastische Mikrophase durch Perkolation von Strukturelementen  
10 aufgebaut, die molekulare oder supermolekulare Dimensionen haben können und  
ein räumliches Netzwerk bilden.

Die Gelbildung kann durch einen Spinodalen- oder einen Wachstumprozess  
erfolgen. Im zweiten Fall ist der Perkolation ein Verzweigungsprozess vorgelagert.

15

In Gelen kann mechanische Energie gespeichert werden.

Wird diese mechanische Energie durch Scherschwingung eingebracht, so kann die  
Antwortfunktion des Gels mit dem frequenzabhängigen komplexen Schubmodul  
beschrieben werden. Der reale Anteil dieses Moduls - der Speichermodul -  
20 beschreibt dabei die mechanischen Eigenschaften des Netzwerks, der imaginäre  
Anteil das viskose Fließen und somit die Dissipation der eingebrachten Energie in  
die Phase des Quellungsmediums.

Im Gleichgewicht ist der Quellungszustand - die Quellung des Gels - vorteilhaft  
25 durch die Volumenfraktion des Netzwerks gegeben.

Nach Flory & Barrett in Disc. Farad. Soc. 57, 1 (1974) werden vier Typen von Gelen  
unterschieden:

- 30 1. geordnete lamelläre Strukturen aus Mesophasen oder silikatischen Phasen;
2. ungeordnete kovalente makromolekulare Netzwerke mit verzweigten und linearen  
Polymeren;

3. makromolekulare Netzwerke mit geordneten Vernetzungsstellen und diese verknüpfende ungeordnete Bereiche; und

4. ungeordnete Strukturen aus stark anisotropen Partikeln, Flokkulaten und  
5 Koazervaten.

Bekannt sind Gele aus Gelatine, Kieselsäure, Montmorillonit, Bentoniten, Polysacchariden, Pektinen u.a. als Geliermittel und einer Flüssigkeit, üblicherweise Wasser, als Dispersions- beziehungsweise Quellmittel.

10

Davon wird insbesondere Gelatine zum Beispiel in der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie zur Herstellung von u.a. Sülzen, Geleespeisen, Puddings, Speiseeis und Joghurts beziehungsweise zur Klärung von Weinen und Fruchtsäften; in der Pharmazie und Medizin zur Herstellung von harten und weichen Kapseln, von  
15 Suppositorien, als Bindemittel für Tabletten, Stabilisator für Emulsionen und Blutplasma-Extender; in der Kosmetik als Bestandteil von Salben, Pasten und Cremes; zur Mikroverkapselung von Farbstofflösungen für moderne Durchschreibpapiere verwendet.

20 Gelatine ist ein Polypeptid, das vornehmlich durch Hydrolyse des in der Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens gewonnen wird.

Im Verlauf der Problematik um die übertragbare spongiforme Enzephalopathien (Creutzfeld-Jakob-Disease, bovine spongiforme Enzephalopathie, Scrapie) sowie  
25 aufgrund der Diskussion um vegetarische Alternativen zu gelatinehaltigen Gelen bzw. Darreichungsformen die den „koscher-“ oder „halal“ - Anforderungen genügen, entsteht ein Bedarf an alternativen Produkten, die ohne Verwendung von tierischen Proteinen hergestellt werden können, bzw. die aus Rohstoffen bestehen, welche nicht auf tierischen Quellen beruhen.

30 Aus der Literatur sind zahlreiche Beispiele bekannt, wie Gele und Netzwerke auf der Basis von Kohlehydraten aufgebaut werden können. So beschreiben Yamada, Watei & Wakao in der JP030986038 ein Verfahren zur Herstellung von Kapseln bestehend aus einer Mischung von Cellulose und Stärke für die Anwendung in Lebensmitteln und pharmazeutischen Applikationen.

In der Druckschrift WO92/09274 wird der teilweise Austausch von Gelatine bei der Kapselherstellung durch Amylose-angereicherte Stärke vorgeschlagen.

- 5 In der US-Anmeldung 5,342,626 wird die Herstellung von Filmen aus Carrageen, Gellanen und Mannanen beschrieben. Die Herstellungskosten dieser Gele und Netzwerke sowie deren nachteilige mechanische Eigenschaften stehen derzeit einer breiten Anwendung im Wege.
- 10 Weiterhin ist es im Fachgebiet gut bekannt, das Stärken und Mischungen aus Stärken mit weiteren Komponenten für die Herstellung von thermoplastischen Werkstoffen genutzt werden können. Diese sind beispielsweise in EP 397819, EP 542155, WO 99/02660, WO 99/02595, WO 99/02040 offengelegt. Im Gegensatz zu thermoplastischen Materialien, welche bei Temperaturerhöhung übergangslos in die
- 15 Schmelze übergehen, weisen die hier beschriebenen Gele bei Temperaturerhöhung zwischen Glasübergangstemperatur und Schmelztemperatur einen breiten Temperaturbereich mit gummielastischem Verhalten auf. In diesem Bereich sind die Gele nicht fließfähig. Das Schubmodul-Temperatur-Verhalten weist in diesem gummielastischen Bereich bei Gelen einen stufenförmigen Verlauf auf, was bei
- 20 Thermoplasten nicht der Fall ist.

- Native Stärke besteht u.a. aus Amylose und Amylopektin, wobei sowohl native Amylose als auch entzweigte Stärke einen Verzweigungsgrad aufweist, der im Gegensatz zum Lehrbuchwissen  $> 0$  ist (s. dazu: Hizukuri, S.; Carbohydrate
- 25 Research, 94 (1981), 205 – 213; Praznik, W.; Starch/Stärke, 46 (1994), 3, 88-94; Cheng-Yi, L.; Proc. Natl. Sci. Counc. Vool. 11, No. 4, 1987, 341 – 345).

- Angesichts dieses Stands der Technik war es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Alternative zu Gelatine auf pflanzlicher Basis zur Verfügung zu
- 30 stellen.

Darüber hinaus sollen erfindungsgemäße Gele eine gute Verarbeitung in „State of the art high throughput“ Maschinen aufweisen sowie ausreichende mechanische

Eigenschaften für die Weiterverarbeitung zu Filmen, Kapseln, Folie, Monofilament oder Faser sowie zu retardierenden Freisetzungssystemen.

5 Gelöst wird diese sowie weitere, nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch den Gegenstand von Patentanspruch 1. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

10 Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Geliermittel auf Basis von Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan und gegebenenfalls Stärke, das bei Zusatz eines Quellungsmittels beziehungsweise eines geeigneten Lösungsmittels ein Gel ausbilden kann.

15 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Gel auf Basis von Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan und gegebenenfalls Stärke, dessen Herstellung und Verwendung.

Überraschenderweise wurde von den vorstehend benannten Erfindern gefunden, daß, ausgehend von einer Mischung aus wasserunlöslichem linearen Poly- $\alpha$ -1,4-  
20 Glucan mit hohem kristallinen Anteil mit gegebenenfalls Stärke und einem Quellungsmittel die Herstellung von hochstabilen und leicht verarbeitbaren und handhabbaren Gelen/Netzwerken, möglich ist.

Die erfindungsgemäßen Gele aus Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan und gegebenenfalls Stärke  
25 sind in Struktur und Aufbau den Gelatine/Wasser-Gelen und Poly(vinylchlorid)/Weichmacher-Gelen ähnlich, wie sie von I. Tomka in „Stand der Forschung an der photographischen Gelatine“ Chimia, 30, 534, 1976 und von K. Te Nijenhuis (Dissertation, Delft, 1979) beschrieben worden sind.

30 In diesen 3 Systemen verknüpfen geordnete Vernetzungsstellen ungeordnete Bereiche (siehe Typ 3 Gel nach Flory, supra.).

Die Vernetzungsstellen in den erfindungsgemäßen Gelen entstehen durch Kristallisation von Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan, gegebenenfalls in Cokristallisation mit einem

Anteil an Stärkemolekülen wobei die nicht kristallisierte Stärke die ungeordneten Bereiche bildet.

Poly- $\alpha$ -1,4-Glucane sind lineare Polysaccharide, bestehend aus  
5 Glucosemonomeren, wobei letztere das Polymerrückgrat durch Ausbildung von  $\alpha$ -1,4-glycosidischen Bindungen aufbauen. Das häufigste natürlich vorkommende Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan ist die Amylose, die zusammen mit dem stärker verzweigten Amylopektin die Grundsubstanz pflanzlicher Stärke darstellt.

10 Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan (nachstehend auch als Polyglucan oder PG bezeichnet) wie Stärke haben als großen Vorteil gemeinsam, dass sie nichttoxisch und biologisch abbaubar sind. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften eignen sie sich prinzipiell für die Anwendung im Lebensmittelbereich sowie in Pharmazie und  
Medizin.

15 Erfindungsgemäß weisen die linearen Polyglucane einen Verzweigungsgrad von von  $\leq 10^{-2}$ , besonders bevorzugt von  $\leq 10^{-3}$  und ganz besonders bevorzugt von  $\leq 10^{-4}$  auf. Am allermeisten bevorzugt sind Polyglucane mit einem Verzweigungsgrad von  $10^{-6}$ .

20 Unter Verzweigungsgrad wird dabei das Verhältnis der Anzahl Mole der 1,4, $\beta$ - $\alpha$ -D-Glucan-Einheiten zu der Anzahl der Mole der 1,4- $\alpha$ -D-Glucan-Einheiten verstanden

Für die Erfindung sind insbesondere Polyglucane geeignet, die keine  
25 Verzweigungen aufweisen, beziehungsweise deren Verzweigungsgrad so minimal ist, dass er nicht nachweisbar ist.

Für die vorliegende Erfindung bezieht sich das Präfix "alpha" allein auf die Verknüpfungen, die das Polymerrückgrat ausbilden und nicht auf die  
30 Verzweigungen.

Das erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte lineare Polyglucan ist wasserunlöslich, wobei erfindungsgemäß unter dem Begriff "wasserunlösliches Polyglucan" Verbindungen verstanden werden, die nach der Definition des Deutschen

Arzneimittelbuches (DAB = Deutsches Arzneimittelbuch, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, Govi-Verlag, Frankfurt, Auflage, 1987) entsprechend den Klassen 5 bis 7 unter die Kategorien "schwer lösliche", "sehr schwer lösliche" beziehungsweise "praktisch unlösliche" Verbindungen fallen.

5

Im Fall der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Polyglucane bedeutet dies, daß mindestens 99,5 % unter Normalbedingungen ( $T = 25\text{ °C} \pm 20\%$ ,  $p = 101325\text{ Pascal} \pm 20\%$ ) in Wasser unlöslich ist (entsprechend der Klasse 5).

10

Für die vorliegende Erfindung sind schwer lösliche bis praktisch unlösliche Verbindungen, insbesondere sehr schwer lösliche bis praktisch unlösliche Verbindungen besonders bevorzugt.

15 "Sehr schwer löslich" entsprechend Klasse 6 kann durch folgende Versuchsbeschreibung veranschaulicht werden:

Ein Gramm des zu untersuchenden Polyglucans wird in 1 l entionisierten Wasser auf  $130\text{ °C}$  unter einem Druck von 1 bar erhitzt. Die entstehende Lösung bleibt nur kurzzeitig über wenige Minuten stabil. Beim Erkalten unter Normalbedingungen fällt die Substanz wieder aus. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur und Abtrennung mittels Zentrifugation können unter Berücksichtigung der experimentellen Verluste mindestens 66 % der eingesetzten Menge zurückgewonnen werden.

20

25 Das erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare lineare Polyglucan besitzt weiterhin eine Molekulargewichtsverteilung bzw. Polydispersität (definiert als das Verhältnis von Gewichts- und Zahlenmittel der Molmasse  $M_w/M_n$ ), die je nach Herstellungsverfahren des Polyglucans variiert. Bevorzugte Werte sind von 1,01 bis 50, insbesondere von 1,01 bis 15.

30

Ganz besonders bevorzugt sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung Polyglucane mit kleiner Polydispersität von 1,01 bis 5. Mehr bevorzugt sind Polyglucane mit einer Polydispersität von 1,01 bis 2,5. Am bevorzugtesten sind Polyglukane mit einer Polydispersität von 1,01 bis 2.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyglucane können beliebigen Ursprungs sein, solange die vorstehend angegebenen Bedingungen in bezug auf die Begriffe "linear" und vorzugsweise auch "wasserunlöslich" sowie "Polydispersität), erfüllt sind.

5

Sie können natürlich oder auf biotechnischen Wege gewonnen sein.

Beispielsweise können sie aus natürlichen pflanzlichen oder tierischen Quellen durch Isolierung und/oder Aufreinigung erhalten werden.

10

Es können auch Quellen zum Einsatz kommen, die gentechnisch derart manipuliert worden sind, dass sie im Vergleich zu der unmanipulierten Quelle einen höheren Anteil an nicht oder vergleichsweise geringfügig verzweigten Polyglucanen enthalten.

15

Sie können durch enzymatische oder chemische Entzweigung aus nicht-linearen Polyglucanen hergestellt worden sein.

Biotechnische Methoden umfassen biokatalytische, auch biotransformatorische, oder fermentative Prozesse.

20

Es können auch modifizierte Polyglucane eingesetzt werden, wobei die Polyglucane beispielsweise durch Veresterung und/oder Veretherung in einer oder mehreren nicht an der linearen Verknüpfung beteiligten Positionen chemisch modifiziert worden sein können. Im Fall der bevorzugten 1,4 verknüpften Polyglucane kann die Modifizierung in 2-, 3- und/oder 6-Position erfolgen.

25

Modifikation im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die vorhandenen Hydroxylgruppen, die nicht an der Verknüpfung beteiligt sind, chemisch verändert werden. Dies schließt zum Beispiel eine Ringöffnung der Glucaneinheiten aus wie sie bei der oxidativen Carboxylierung oder der Hydrolyse erfolgt. Maßnahmen für derartige Modifizierungen sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

30



Erfindungsgemäß bevorzugt wird Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan eingesetzt wie es beispielsweise gemäß dem in der WO 95/31553 beschriebenen Verfahren hergestellt beziehungsweise isoliert werden kann.

5

Die dort beschriebene Herstellung erfolgt enzymatisch mit einem Protein mit der Wirksamkeit von Amylosucrase.

Weitere für die Herstellung von Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan geeignete Proteine sind  
10 Phosphorylasen, Glycogensynthasen, Glucantransferasen und Stärkesynthasen.

Die Herstellung kann über in vivo Methoden mittels gegebenenfalls genetisch geänderten Lebewesen wie Bakterien, Pilzen oder Algen oder höherer Pflanzen, welche die vorstehend genannten Proteine enthalten, erfolgen.

15

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäß eingesetzte Polyglucan einen Polymerisationsgrad von mindestens 30, insbesondere in einem Bereich von 40 bis 300, und besonders bevorzugt von 50 bis 100, auf.

20 Ein Polyglucan mit diesem Polymerisationsgrad wie es beispielsweise auch gemäß dem vorstehenden Verfahren nach der WO 95/31553 erhalten werden kann, besitzt eine bemerkenswerte Tendenz zur Bildung einer regulären Konformation. Es handelt sich um eine Doppelhelix-Molekularmorphologie mit hohem kristallinen Anteil, der mittels nuklear-magnetischer Resonanzspektroskopie (NMR) und Röntgendiffraktion  
25 nachgewiesen werden kann.

Aufgrund der gemachten Beobachtungen wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

Die Änderung der Kristallstruktur infolge thermischer Umwandlung ist analog  
30 derjenigen in Kartoffelstärke, wobei die Kinetik der Umformung jedoch schneller als diejenige in Kartoffelstärke ist.

Die Bildung von molekularen Komplexen mit geeigneten niedermolekularen Mischkomponenten, wie Fettsäuren, ist gekoppelt mit der partiellen

Konformationsumwandlung zur Monohelikale-V-Struktur wie sie für Amylose bekannt ist. Partiiell erfolgt darüber hinaus die Bildung einer sekundär unidentifizierten und daher nicht bekannten Struktur. Die Fähigkeit zur Komplexbildung ist ungefähr dreimal höher als diejenige der Amylose.

5

Diese erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Polyglucane kombinieren die Fähigkeit der zwei Stärkekomponenten Amylose und Amylopektin in der Art, daß die, die beiden Komponenten kennzeichnenden reguläre Konformationscharakteristiken wahlweise ausgebildet werden können.

10

Mit anderen Worten kombinieren die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Polyglucane in vorteilhafter Art und Weise die gute Verarbeitbarkeit von abgebauter Stärke und die erwünschten Eigenschaften von kristalliner Stärke.

15

Sie zeigen eine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation und eine hohe Kristallinität.

Der Stärkebestandteil des erfindungsgemäßen Gels kann eine beliebige Stärke oder eine Mischung aus zwei oder mehreren davon, eine oder mehrere ihrer Derivate oder Mischungen von Stärke und Stärkederivaten sein.

20

Geeignete Stärkebeispiele sind Stärke aus Kartoffeln, Tapioka, Maniok, Reis, Weizen oder Mais. Weitere Beispiele sind Stärken aus Maranta, Batata, Roggen, Gerste, Hirse, Hafer, Sorghum, Stärken aus Früchten wie Kastanien, Eicheeln, Bohnen, Erbsen u.a. Hülsenfrüchten, Bananen, sowie Pflanzenmark zum Beispiel der Sagopalme.

25

Mit anderen Worten kann das Verhältnis von Amylose und Amylopektin in diesen Stärken sowohl  $\leq 0,5$  als auch  $\geq 0,5$  sein.

30

Die Stärke kann hydrothermal und/oder mechanisch vorbehandelt sein.

Neben Stärken pflanzlichen Ursprungs können auch Stärken verwendet werden, die chemisch modifiziert sind, fermentativ gewonnen wurden, rekombinanten Ursprungs sind oder durch Biotransformation beziehungsweise Biokatalyse hergestellt wurden.

Unter "chemisch modifizierten Stärken" versteht die Erfindung solche Stärken, bei denen auf chemischem Wege die Eigenschaften im Vergleich zu den natürlichen Eigenschaften verändert wurden. Dies wird im wesentlichen durch polymeranaloge  
5 Umsetzungen erreicht, bei denen Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien beziehungsweise Oxidationsmitteln behandelt wird. Dabei werden vorzugsweise die Hydroxygruppen der Polyglucane der Stärke durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation umgewandelt oder die Modifizierung beruht auf einer radikalisch initiierten Pfropfcopolymerisation von copolymerisierbaren  
10 ungesättigten Monomeren auf das Stärkerückgrat.

Zu besonderen chemisch modifizierten Stärken gehören unter anderem Stärkeester, wie Xanthogenate, Acetate, Phosphate, Sulfate, Nitrate, Stärkeether, wie zum Beispiel nichtionische, anionische oder kationische Stärkeether, oxidierte Stärken,  
15 wie etwa Dialdehydstärke, Carboxystärke, Persulfat-abgebaute Stärken und ähnliche Substanzen.

Bevorzugte chemische Modifikationen umfassen die Hydroxypropylierung, Acetylierung und Ethylierung.

20

"Fermentative Stärken" sind im Sprachgebrauch der Erfindung Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur vorkommender Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für  
25 Stärken aus fermentativen Prozessen umfassen neben anderen Gum Arabicum und verwandte Polysaccharide (Gellan Gum, Gum Ghatti, Gum Karaya, Gum Tragacauth), Xanthan, Emulsan, Rhamsan, Wellan, Schizophyllan, Polygalacturonate, Laminarin, Amylose, Amylopektin und Pektine.

30 "Stärken rekombinanten Ursprungs" oder "rekombinante Stärken" meint im einzelnen Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur nicht vorkommender Organismen, aber unter Zuhilfenahme von gentechnischen Methoden modifizierten natürlichen Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen

Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen, gentechnisch modifizierten Prozessen sind neben anderen Amylose, Amylopektin und weitere Polyglucane.

- 5 "Durch Biotransformation hergestellte Stärken" bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass Stärken, Amylose, Amylopektin oder Polyglucane durch katalytische Reaktion von monomeren Grundbausteinen, im allgemeinen oligomeren Sacchariden, insbesondere Mono- und Disacchariden, hergestellt werden, indem ein Biokatalysator (auch: Enzym) unter speziellen Bedingungen verwendet wird. Beispiele für Stärken  
10 aus biokatalytischen Prozessen sind neben anderen Polyglucan und modifizierte Polyglucane, Polyfructan und modifizierte Polyfructane.

- Erfindungsgemäß bedeuten die Begriffe "Derivate von Stärken" oder "Stärkederivate" ganz allgemein modifizierte Stärken, das heißt solche Stärken, bei  
15 denen zur Veränderung ihrer Eigenschaften das natürliche Amylose/Amylopektin-Verhältnis verändert wurde, eine Vorverkleisterung durchgeführt wurde, die einem partiellen hydrolytischen Abbau unterzogen wurden oder die chemisch derivatisiert wurden,

- 20 Zu besonderen Derivaten von Stärken gehören unter anderem oxidierte Stärken, zum Beispiel Dialdehydstärke oder sonstige Oxidationsprodukte mit Carboxylfunktionen, oder native ionische Stärken (zum Beispiel mit Phosphatgruppen) oder ionisch weiter modifizierte Stärken, wobei sowohl anionische als auch kationische Modifizierungen unter diesen Begriff fallen.

- 25 Neben den als Gelierungsmittel dienenden Bestandteilen enthält das erfindungsgemäße Gel einen Weichmacher oder Lösungsmittel, wobei auch hier Mischungen eingesetzt werden können, als Quellungsmittel.

- 30 Beispiele für geeignete Quellungsmittel sind Wasser, Polyalkohole wie Ethylenglykol, Glycerin, Propandiol, Erythritol, Mannitol, Sorbitol, mehrwertige Alkansäuren wie Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, mehrwertige Hydroxyalkansäuren wie Milchsäure, 2-Hydroxybuttersäure, Citronensäure, Apfelsäure, Dimethylsulfoxid, Harnstoff oder weitere Lösungsmittel für Stärke.

Vorzugsweise beträgt das Verhältnis des Gewichtanteils an Polyglucan zu Stärke in dem Gel beziehungsweise dem zugrundeliegenden Gellermittel 0,01 bis 1, insbesondere 0,01 bis 0,60 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,50, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,40 und am meisten bevorzugt 0,01 bis 0,30.

5

Der Verhältnis des Gewichtanteils an Polyglucan und Stärke zu Quellungsmittel liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 0,6.

Je nach konkret eingesetzten Komponenten oder besonderen Anwendungsfall können diese Werte auch nach oben oder unten variieren.

10

Der Gewichtsanteil an Polyglucan sollte jedoch nicht zu niedrig sein, da andernfalls die Dehnbarkeit beziehungsweise Festigkeit des erhaltenen Gels beeinträchtigt werden kann.

15

Es versteht sich, dass das erfindungsgemäße Gel neben den genannten wesentlichen Komponenten noch weitere Zusätze wie sie für den jeweiligen Anwendungsfall üblich sind, enthalten kann.

Mit der Erfindung wird ein gummielastisches Gel bereitgestellt, dass essbar, in natürlicher Umgebung biologisch abbaubar und kompostierbar ist.

20

Prinzipiell kann das erfindungsgemäße Gel als Ersatz für Gelatine in den vorstehend genannten Anwendungsgebieten wirken.

Eine besondere Anwendung ist die Herstellung von Kapseln oder für retardierende Freisetzungssysteme zum Beispiel für die Medizin.

25

Die Gele können für Anwendungen im Lebensmittel- oder Getränkebereich, in der Medizin oder Pharmakologie, in der Agrochemie oder Kosmetik eingesetzt werden. Hierfür können sie mit den erforderlichen Wirkstoffen und/oder Zusätzen versehen sein.

Für diese Anwendungen können sie bei Bedarf in eine entsprechende Form wie Faser, Folie, Film, Monofilament, Tablette, Kapsel oder dergleichen gebracht werden.

30

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Herstellung von retardierenden Freisetzungssystemen, den sogenannten controlled release Systemen.

35

Es zeigen:

- Figur 1** schematisch den Aufbau eines erfindungsgemäßen Gels,  
**Figur 2.1, 3.1** den Einfluss des PG/Stärke-Netzwerks auf die Festigkeit,  
 5 **Figur 2.2, 3.2** den Einfluss des PG/Stärke-Netzwerks auf den E-Modul E,  
**Figur 2.3, 3.3** den Einfluss des PG/Stärke-Netzwerks auf die Bruchdehnung,  
**Figur 4.1** den Einfluss der Konzentration c der Lösung auf die Festigkeit des PG/Stärke-Netzwerks,  
**Figur 4.2** den Einfluss der Konzentration c der Lösung auf den E-Modul E  
 10 des PG/Stärke-Netzwerks,  
**Figur 4.3** den Einfluss der Konzentration c der Lösung auf die Bruchdehnung des PG/Stärke-Netzwerks, und  
**Figur 5** den Einfluss der Dichte des PG/Stärke-Netzwerks auf das Volumenquellverhältnis in synthetischen Magensaft.

15

Hierbei bilden Polyglucankristallite gegebenenfalls zusammen mit einem kokristallisierten Stärkeanteil Vernetzungsstellen (1) im Gelnetzwerk und der nicht kristallisierte Stärkeanteil Verknüpfungen (2) zwischen den Kristalliten beziehungsweise Vernetzungsstellen (1). Bezugszeichen (3) bezeichnet im Netzwerk eingelagertes Quellungsmittel (Weichmacher).

Die durch die nicht kristallinen Stärkemakromoleküle verknüpften Kristallite bilden die sogenannte Mikrophase, das elastisch aktive Netzwerk.  
 25 Die Bildung des elastisch aktiven Netzwerks, welches sich über die gesamte Probendimension erstreckt, ist durch die Stöchiometrie der Anzahl und Funktionalität der Vernetzungsstellen geregelt.

Die Theorie der Netzwerkbildung wird wie folgt angenommen:  
 30 Im Verlaufe des Gelbildungsprozesses perkolieren die Kristallite durch den teilweisen Einbau von kokristallisierten Stärkemolekülen. Das Erreichen der Perkolation kann durch den kritischen Grad der Verzweigung  $A_c$  (mit  $A_c$  = kritischer Wert von A) angegeben werden, wobei A der Anteil der Funktionalitäten der Vernetzungsstellen ist, die im Verlauf der Gelbildung reagiert haben. Die Anzahl

Elemente, die in einem Netzwerkpunkt verknüpft werden können, wird als Funktionalität  $f$  bezeichnet.

Es besteht die Beziehung  $Ac = 1 / (f-1)$ .

Ist die Funktionalität 2 wird die Perkolation  $Ac = 1$  nur bei vollständigen Umsatz aller

5 Funktionalitäten erreicht.

In den hier beschriebenen Gelen ist die Funktionalität durch die Anzahl kokristallisierter Stärkemoleküle pro Kristallit ( $n$ ) und durch die Anzahl Kristallite pro Stärkemolekül ( $x$ ) gegeben:

10  $f = (x-1)(n-1) + 1$

Weil hier erwartungsgemäß  $x$  größer 1 und  $n$  größer 1 ist, folgt, dass  $f \gg 1$ .

Der reale Anteil des Schubmoduls ( $G$ ) in Scherschwingungsversuchen kann mit der  
15 Funktionalität  $f$  und der Volumenkonzentration der elastisch aktiven Netzwerkelemente ( $Ne/V$ ) in Verbindung gebracht werden:

$$G = ((fn - 2) / fn)RTNe / V$$

mit  $R$  = Gaskonstante

20  $T$  = Temperatur in °K

$fn$  = Anzahlmittel der Funktionalität.

Da  $fn \gg 1$  ist gilt:  $G = RT Ne/V$ .

Das Modul des gequollenen Netzwerkes ( $Gq$ ) kann aus dem Quellfaktor ( $Vq/Vo$ )  
25 ermittelt werden:

$$Gq = Go Vo/Vq$$

mit  $Go$  = Modul des ungequollenen Netzwerkes.

30

Im Gegensatz zu Gelatine-Gelen sind die erfindungsgemäßen Polyglucan/Stärke-Gele nicht thermoreversibel, dies bedeutet, dass sich die Kristallite nicht allein durch Erhöhung der Temperatur lösen. Um sie zu lösen, wird ein geeignetes Lösungsmittel wie zum Beispiel KOH oder Dimethylsulfoxid (DMSO) benötigt.

Die Netzwerkdicke und damit auch die mechanischen Eigenschaften wie Modul, Dehnung und Spannung beim Bruch kann durch Quellung oder Schrumpfung beeinflusst werden.

5

Als Quellungsmittel können die vorstehend genannten eingesetzt werden, wobei Weichmacher wie Wasser und/oder Glycerin bevorzugt sind. Als Schrumpfungsmittel können Ethanol, Methanol oder Aceton eingesetzt werden.

10 Bei der glasigen Erstarrungstemperatur ( $T_g$ ) frieren die kooperativen Segmentbewegungen der Makromoleküle und folglich ihre Konformationsänderungen im Gel ein und die Gele werden spröde, verlieren ihre Gummielastizität.

15 Da die glasige Erstarrungstemperatur stark vom Quellfaktor und auch von der Art des Quellungsmediums abhängig ist, kann keine allgemeingültige Beziehung für  $T_g$  aufgestellt werden.

Den größten Einfluss auf die Netzwerkdicke und damit auf die mechanischen Eigenschaften der Gele – bei vergleichbarem Quellungsgrad – hat der relative Anteil  
20 an PG in der Stärke.

Diese Beziehung ist in den nachstehenden Beispielen verdeutlicht.

25 Ganz allgemein kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Gele durch Fällung von Polyglucan (PG) – gegebenenfalls unter Vorliegen von Stärke – in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen, wobei sich durch Cokristallisation von PG und gegebenenfalls Stärke Kristallisationsgele ausbilden.

Wie die Kristallite von PG – untersucht durch Röntgen-Weitwinkel-Streuung an  
30 polykristallinen Proben – weisen die Gele ebenfalls Kristallite vom nativen Kartoffelstärke-Typ auf.

Die Gelbildung in diesen Systemen kann zum Beispiel durch Absenken der Lösungsmittelkonzentration und/oder der Temperatur ausgelöst werden.



Die hierbei erhaltenen elastisch/gummielastischen Phasen sind stabil im Temperaturbereich zwischen der glasigen Erstarrungstemperatur der Stärke und der Schmelztemperatur der PG/Stärke-Kristallite.

5

Es wurde beobachtet, dass die Schub- beziehungsweise Dehmodule der erhaltenen Gele mit der Anzahl Kristallite im Gel korreliert sind, so dass ihre Dehnbarkeit beziehungsweise Festigkeit deshalb durch den Anteil an PG eingestellt werden kann.

10

Beispielsweise kann die Herstellung durch Kofällung einer ersten Lösung aus in einem oder mehreren Weichmachern gelöster Stärke und einer zweiten Lösung mit gelöstem Polyglucan erfolgen.

Hierzu kann Polyglucan zum Beispiel in einer starken Lauge zum Beispiel Kalilauge der Molarität 0,01 bis 3,0 gelöst werden.

15

Die Lösungen werden vermischt und die Fällung durch Neutralisation der erhaltenen Mischung mit einer Säure wie zum Beispiel Phosphorsäure, Citronensäure oder ähnlichem eingeleitet.

20

Vorzugsweise erfolgt die Neutralisation insbesondere bei hohen PG-Anteilen bei erhöhter Temperatur, um eine vorzeitige Gelbildung vor Beendigung der Neutralisation zu verhindern, die die Homogenität der erhaltenen Gele beeinträchtigen könnte. Ein geeigneter Temperaturbereich liegt bei 50 - 60 °C.

25

Weiter können die erfindungsgemäßen Gele aus der Schmelze hergestellt werden, wobei ein Kammerkneteter oder Zweiwellen-Knetextruder eingesetzt werden kann. In diesem Fall können die Gele in Form von Fasern, Monofilamenten, Filmen oder Folien erhalten werden.

30

Beispielsweise kann ein korrotierender, engkämmender und selbstreinigender Zweiwellen-Knetextruder zum Einsatz kommen.

Hierfür wird der Extruder nach der Austrittsdüse zum Beispiel mit einem statischen Mischer und Wärmeaustauscher ausgerüstet. Am Austritt des Mixers kann wahlweise eine Breitschlitzdüse oder eine Faserspinnndüse angebracht sein.

- 5 Weiter kann hier für den Fall, dass dem Polyglucan zur Lösung eine Lauge wie vorstehend im Zusammenhang mit der Fällung genannt, zugesetzt worden ist, diese Lauge in dem nachgeschalteten Mischer neutralisiert werden.

- 10 Wesentlich ist, dass Im Extrudat erst nach der Verformung zu einem Film oder Faser die Perkolation der elastisch aktiven Elemente des Gels stattfindet.

Die extrudierten Filme oder Fasern können nach Bedarf in ein Bad mit Fällungsmittel wie Methanol, Ethanol, Aceton oder ähnlichen geführt und anschließend gereckt und getrocknet werden.

15

Bevorzugt ist die Gelbildung durch Fällung in der Lösung, da bei der Bildung aus der Schmelze thermische Degradation von PG auftreten kann.

- 20 Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, wobei für die Beispiele ein erfindungsgemäß bevorzugtes lineares wasserunlösliches Polyglucan eingesetzt worden ist.

Das für die Beispiele konkret eingesetzte Polyglucan hatte ein Zahlenmittel  $M_n$  von 65 und ein Gewichtsmittel  $M_w$  von 85.

Diese Beispiele sollen der Veranschaulichung dienen.

25

## BEISPIELE

1. Löslichkeit von Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan in KOH

- 5 Wegen der hohen Stabilität der PG-Kristallite und der Neigung von PG zur thermischen Degradation bei erhöhten Temperaturen wird für die Herstellung des Gels die Netzwerkbildung in der Lösung gegenüber einem thermoplastischen Schmelzprozess in Gegenwart eines Weichmachers bevorzugt.
- 10 Für die Netzwerkbildung in Lösung wurde die Löslichkeit von PG in KOH untersucht. Die folgende Tabelle gibt die Löslichkeit von verschiedenen Mengen PG in wässriger KOH wieder.

	Lösungsmittel	T	PG	t
15	[M] KOH	[C°]	[g]	[min]
	0,50	43	12	4
		43	15	unlöslich
20	0,75	43	18	1
		43	27	unlöslich
25	1,00	25	12	1
		25	18	1
		25	27	5

Zur Beurteilung der Löslichkeit wurde ein Tropfen der Lösung unter dem Mikroskop untersucht, wobei sich ungelöste PG-Kristallite gut beobachten ließen.

30

Mögliche Trübheit bzw. grünliche bis gelbliche Färbungen der Lösung werden auf Verunreinigung des eingesetzten PG zurückgeführt.

## 2. Netzworkebildung

Es wurden Stärkelösungen mit einem Gehalt an Stärke (Paselli WA 4 von AVEBE, ca. 78 % Amylopektin) von 5,5 g auf 100 ml 0,5 M wässriger KOH-Lösung mit jeweils  
5 äquivalenten Mengen an Glycerin mit PG-Lösungen (5,5 g auf 100 ml 0,5 M wässriger KOH-Lösung) in verschiedenen Verhältnissen bei Raumtemperatur miteinander vermischt und anschließend mit Orthophosphorsäure neutralisiert.

Ab einem Anteil an PG von mehr als 10 % (bezogen auf den Gehalt an Stärke und  
10 PG) erfolgte beim Neutralisieren eine spontane Gelbildung, wobei eine Weißfärbung des Materials beobachtet werden konnte.

Die Gelbildung erfolgte umso schneller, je höher der Gehalt an PG war. Zudem erhöhte sich mit dem PG-Gehalt die Festigkeit des Gels.

15 Bei einem Gehalt von PG von weniger als 10 %, setzte die Gelbildung mit Verzögerung ein und die Festigkeit und Weißfärbung der erhaltenen Gele war geringer.

Die beobachtete Weißfärbung ist auf ein Auskristallisieren von PG zurückzuführen,  
20 da die Kristallite einen anderen Brechungsindex aufweisen als die Lösung und die festgestellte Gelbildung belegt, dass offenbar tatsächlich Amylopektin Seitenketten in die PG-Kristallite eingebaut worden sind.

Zur Bestätigung wurde die PG-Lösung bereits vor dem Mischen mit der Stärkelösung  
25 neutralisiert. Hierbei fiel PG als weißliche Suspension von Kristalliten aus.

Die Mischungen dieser Suspensionen mit der Stärkelösung blieben auch nach der Neutralisation noch Flüssigkeiten und es konnte keinerlei Gelbildung beobachtet werden.

Die fehlende Gelbildung wird darauf zurückgeführt, dass die PG-Kristallite bereits vor  
30 dem Mischen ausgefallen sind und damit nicht mehr zum Einbau von Amylopektin-Seitenketten zur Verfügung standen.

Diese Beobachtung bestätigt, dass es mit Hilfe von PG möglich ist, über kristalline Verknüpfungspunkte eine Stärkelösung zu verknüpfen und ein Gel zu erhalten.

Um zu verhindern, dass die Gelbildung bereits einsetzt bevor die Neutralisation beendet ist, und dadurch die Homogenität der erhaltenen Gele beeinträchtigt wird, kann die Neutralisation bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 50 bis 60 °C, durchgeführt werden. so konnte auch bei hohem PG-Gehalt erreicht werden, dass die Gelbildung erst nach dem Neutrallisieren während dem Abkühlen einsetzt.

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurden Filme hergestellt, die neben der Stärke und dem Netzbildner PG Glycerin als Weichmacher sowie Wasser, das durch eine geeignete Trocknung auf einen gewünschten Gehalt eingestellt werden konnte enthielten

Weiter enthielten die Filme Spuren an Kaliumphosphat infolge der Neutralisation.

### 3. Versuchsserien I, II und III

Anhand der Versuchsserien I und II wurden Netzwerke mit variablem PG-Gehalt hergestellt. Dabei wurde die Stärke WA4 mit der äquivalenten Menge Glycerin in 0.5M KOH bei Raumtemperatur und PG ohne Glycerin bei 43°C gelöst. Die Konzentration von WA4 und PG betrug jeweils 0,05g/ml. Daraus wurden Mischungen mit verschiedenen PG-Gehalten hergestellt, auf 50 °C erhitzt und mit Orthophosphorsäure neutralisiert. Die Mischungen wurden sodann auf Teflon-Filme ausgegossen und in der Atmosphäre getrocknet. Bei der Versuchsserie III wurde die Stärke WA4 mit der äquivalenten Menge Glycerin in Wasser gelöst

Das gelöste PG wurde jedoch vor dem Mischen mit der Stärkelösung neutralisiert, wobei PG ausfiel. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass PG im Gegensatz zu den Versuchsserien I und II kein Netzwerk mit der Stärke bilden konnte. Erst danach wurden die beiden Komponenten gemischt, auf 50°C erhitzt, zu Filmen gegossen und getrocknet. Um vergleichbare Wassergehalte zu erhalten, wurden die Filme anschließend im Exsikkator über einer gesättigten Lithiumchlorid-Lösung mit einer Wasseraktivität von 0,113 während zweier Wochen gelagert. Aus den konditionierten Filmen wurden sodann Proben für die Zugversuche ausgestanzt und im Zugversuch auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. In dieser und den anderen Tabellen bedeuten:

PG: PG-Anteil (bezogen auf PG+Stärke),

Gly: Glycerin-Anteil (bezogen auf die gesamte Mischung),

5 H<sub>2</sub>O: Wassergehalt (bezogen auf die gesamte Mischung),

E: E-Modul,

$\sigma_m$ : maximale Festigkeit,

$\epsilon_m$ : Dehnung bei maximaler Festigkeit,

$\epsilon_b$ : Bruchdehnung, d: Probendicke,

10 Die Zugversuche wurden bei 13mm Probenlänge und einer Dehngeschwindigkeit von 70mm/min durchgeführt.

In Fig. 2.1 sind für die Versuchsserien I, II und III die Festigkeiten in Abhängigkeit des PG-Anteils (bezogen auf Stärke plus PG) aufgetragen.

Die Messpunkte von III, wobei kein Netzwerk vorliegt, liegen auf einer ansteigenden

15 Kurve, da mit zunehmenden PG-Anteil der Glyceringehalt reduziert wurde (da nicht bekannt ist, wie viel Glycerin die eingesetzten PG-Kristallite aufnehmen können, wurde der Glyceringehalt so eingestellt, dass er für die verschiedenen Mischungen bezüglich dem Stärke-Anteil konstant ist).

Die Kurven für die Serien I und II sind ab einem PG-Gehalt von etwas mehr als 5%

20 um einen Betrag von etwas mehr als 2 MPa zu höheren Festigkeiten verschoben.

Diese Verfestigung ist dem PG/Stärke-Netzwerk zuzurechnen.

In Fig. 2.2 sind für dieselben Versuchsserien die E-Modull in Abhängigkeit des PG-Anteils dargestellt. Die Mischungen, welche ein Netzwerk entwickeln konnten, haben

25 oberhalb von etwas mehr als 5 % PG gegenüber den Mischungen ohne Netzwerk deutlich höhere E-Moduli.

Die Situation ist bezüglich des E-Moduls analog wie bei den Festigkeiten.

30 Die Bruchdehnungen in Funktion des PG-Anteils sind in Fig. 2.3 dargestellt. Sie sind für das Netzwerk etwas höher als ohne Netzwerk, doch ist der Unterschied im Vergleich zur Festigkeit und dem E-Modul weniger deutlich. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass die konditionierten Filme noch Luftblasen enthielten, wodurch die Genauigkeit der mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt wurde.

Tab. 1:

Nr.	PG %	Gly %	H <sub>2</sub> O %	E MPa	$\sigma_m$ MPa	$\epsilon_m$ %	$\epsilon_b$ %
I Stärke und PG in 0.5M KOH gelöst (je 0.05g/ml), gemischt und bei 50°C neutralisiert; Wassergehalt: 5.43 +/- 0.44							
I-1	6.1	45.5	4.91	56 +/- 56	4.7 +/- 1.5	69 +/- 56	73 +/- 55
I-2	7.6	45.1	5.26	135 +/- 50	7.4 +/- 0.4	64 +/- 39	69 +/- 37
I-3	11.4	44.0	5.62	142 +/- 26	7.8 +/- 2.4	79 +/- 19	84 +/- 18
I-4	15.2	43.0	5.93	154 +/- 21	8.3 +/- 1.3	61 +/- 26	68 +/- 23
II Stärke und PG in 0.5M KOH gelöst (je 0.05g/ml), gemischt und bei 50°C neutralisiert; Wassergehalt: 5.29 +/- 0.51							
II-2	6.1	45.3	4.99	68 +/- 36	6.0 +/- 2.4	72 +/- 9	79 +/- 9
II-3	7.6	44.9	5.42	145 +/- 59	8.1 +/- 2.0	58 +/- 6	64 +/- 7
II-4	11.4	43.9	4.58	158 +/- 14	8.6 +/- 0.4	67 +/- 7	74 +/- 12
II-5	15.1	42.8	5.75	191 +/- 53	9.3 +/- 1.5	72 +/- 10	77 +/- 12
II-6	22.6	40.6	4.78	277 +/- 90	11.3 +/- 2.7	11 +/- 2.6	43 +/- 6
II-7	30.0	38.2	5.74	270 +/- 42	12.5 +/- 1.1	22 +/- 4	30 +/- 9
II-8	37.3	35.6	5.79	230 +/- 95	11.5 +/- 6.6	6.3 +/- 3.5	8.1 +/- 4.8
III Stärke in H <sub>2</sub> O gelöst, PG in 0.5M KOH (je 0.05g/ml) und durch Neutralisation bei 50°C ausgefällt, dann mit Stärke-Lösung gemischt; Wassergehalt: 5.45 +/- 0.98							
III-1	0.0	46.9	4.53	23 +/- 9	4.1 +/- 1.2	105 +/- 35	109 +/- 36
III-2	5.8	45.4	6.87	61 +/- 27	5.5 +/- 1.3	52 +/- 13	91 +/- 14
III-3	7.6	44.9	6.51	65 +/- 3	5.7 +/- 0.3	55 +/- 9	84 +/- 10
III-4	11.4	43.9	5.02	70 +/- 25	6.1 +/- 1.6	71 +/- 24	76 +/- 25
III-5	15.1	42.8	4.82	80 +/- 22	7.0 +/- 1.0	87 +/- 6	90 +/- 7
III-6	22.6	40.6	4.97	103 +/- 46	7.5 +/- 0.3	20 +/- 2	54 +/- 4

Jedoch belegt der Vergleich der Versuchsserien I und II mit III eindeutig das Vorliegen eines Netzwerkes und dessen Vorteile

5

#### 4. Versuchsserien IV, V, VI und VII

Analog zu der oben beschriebenen Versuchsführung unter 2. wurde mit den  
10 Versuchsserien IV und V Netzwerke mit verschiedenem PG-Anteil hergestellt, während bei den Versuchsserien VI und VII PG vor dem Mischen mit der Stärkelösung durch Neutralisation ausgefällt wurde, sodass kein Netzwerk entstehen konnte.

Bei den Serien V und VII jedoch wurde im Unterschied zu den vorgängigen  
15 Versuchen zu den PG-Lösungen ein dem PG-Gehalt äquivalenter Anteil an Glycerin zugegeben, sodass für alle Mischungen dieser Serien der Glycerinanteil konstant bei 50% lag.

In Fig. 3. 1, wo die Festigkeiten von Filmen dieser Mischungen dargestellt sind, ist  
20 daher der Anstieg der Festigkeit mit zunehmendem PG-Anteil für die Serien V und VII mit konstantem Glyceringehalt gegenüber den Serien IV und VI deutlich geringer. Beide Möglichkeiten der Probenherstellung aber zeigen, dass durch die Ausbildung eines Netzwerkes höhere Festigkeiten erhalten werden können.

25 Die im Zugversuch gemessenen mechanischen Eigenschaften sind in der Tabelle 2a und 2b aufgeführt. Die Proben dieser Versuchsserien wurden nicht über gesättigter Lithiumchlorid-Lösung konditioniert, sondern wurden in der Atmosphäre getrocknet. Der Wassergehalt variierte deshalb von Probe zu Probe, wie ebenfalls in der Tabelle 2a und 2b protokolliert ist, insbesondere stieg der Wassergehalt mit dem PG-Gehalt  
30 etwas an, weil mit zunehmendem PG-Gehalt bei der Herstellung des Netzwerkes höher viskose Flüssigkeiten und entsprechend dickere Filme erhalten wurden. Doch sind die Serien VI und IV, sowie V und VII bezüglich des Wassergehalts vergleichbar, die gemessenen Unterschiede sind relativ gering.



Tab.2a:

Nr.	PG %	Gly %	H <sub>2</sub> O %	E MPa	$\sigma_m$ MPa	$\epsilon_m$ %	$\epsilon_b$ %	d mm
VI	Stärke und PG in 0.5M KOH gelöst (je 0.05g/ml), PG bei RT separat neutralisiert, anschließend mit der Stärke-Lösung vermischt und bei 50°C neutralisiert							
VI-1	0	49.5	7.84	4.0 +/- 1.5	1.71 +/- 0.20	210 +/- 10	221 +/- 13	0.33 +/- 0.07
VI-2	2.9	48.8	8.63	3.9 +/- 0.8	1.60 +/- 0.29	202 +/- 10	218 +/- 22	0.31 +/- 0.02
VI-3	4.9	48.3	9.44	4.9 +/- 1.2	1.78 +/- 0.21	190 +/- 4	205 +/- 4	0.33 +/- 0.05
VI-4	9.8	46.9	9.47	6.9 +/- 2.7	2.00 +/- 0.56	184 +/- 16	192 +/- 18	0.31 +/- 0.06
VI-5	19.7	44.1	9.58	17.1 +/- 6.8	2.95 +/- 0.33	143 +/- 16	155 +/- 16	0.30 +/- 0.03
VI-6	29.6	40.9	10.60	26 +/- 7	4.06 +/- 0.40	134 +/- 22	137 +/- 21	0.32 +/- 0.03
VI-7	39.6	37.2	10.85	43 +/- 13	4.27 +/- 0.48	89 +/- 17	110 +/- 17	0.52 +/- 0.06
IV	Stärke und PG in 0.5M KOH gelöst (je 0.05g/ml), bei RT gemischt, auf 50°C aufgeheizt, gemischt und neutralisiert							
IV-2	2.9	48.8	9.72	9.1 +/- 2.4	2.11 +/- 0.31	199 +/- 14	209 +/- 14	0.35 +/- 0.04
IV-3	4.9	48.3	10.31	12.0 +/- 2.3	2.19 +/- 0.20	169 +/- 6	179 +/- 10	0.29 +/- 0.01
IV-4	9.8	46.9	10.34	14 +/- 1.7	2.41 +/- 0.23	134 +/- 12	151 +/- 13	0.22 +/- 0.04
IV-5	19.7	44.1	9.25	27 +/- 1.4	3.59 +/- 0.26	130 +/- 9	137 +/- 9	0.37 +/- 0.07
IV-6	29.6	40.9	9.64	41 +/- 9	4.88 +/- 0.35	107 +/- 9	111 +/- 8	0.36 +/- 0.01
IV-7	39.6	37.2	10.20	55 +/- 6	5.05 +/- 0.23	76 +/- 5	79 +/- 5	0.46 +/- 0.03

Tab. 2b:

Nr.	PG %	Gly %	H <sub>2</sub> O %	E MPa	$\sigma_m$ MPa	$\epsilon_m$ %	$\epsilon_b$ %	d mm
V	Stärke und PG in 0.5M KOH gelöst (je 0.05g/ml), bei RT gemischt, auf 50°C aufgeheizt, gemischt und neutralisiert							
V-1	0	50.0	7.99	5.1 +/- 2.1	1.54 +/- 0.10	205 +/- 16	232 +/- 16	0.33 +/- 0.02
V-2	3.5	50.0	8.56	6.9 +/- 1.7	1.85 +/- 0.21	191 +/- 16	201 +/- 21	0.33 +/- 0.02
V-3	5.0	50.0	8.59	7.7 +/- 3.0	1.90 +/- 0.08	180 +/- 8	195 +/- 9	0.26 +/- 0.02
V-4	10.0	50.0	9.37	6.1 +/- 0.7	1.74 +/- 0.31	158 +/- 20	172 +/- 20	0.28 +/- 0.03
V-5	15.0	50.0	9.28	6.9 +/- 2.2	1.85 +/- 0.33	167 +/- 13	173 +/- 14	0.38 +/- 0.05
V-6	20.0	50.0	9.41	7.3 +/- 1.4	2.00 +/- 0.32	154 +/- 9	158 +/- 9	0.31 +/- 0.03
V-7	25.0	50.0	9.90	10.2 +/- 3.5	2.10 +/- 0.40	126 +/- 23	129 +/- 23	0.37 +/- 0.11
V-8	30.0	50.0	9.76	11.6 +/- 3.1	2.04 +/- 0.23	119 +/- 11	123 +/- 11	0.35 +/- 0.04
VII	Stärke und PG in 0.5M KOH gelöst (je 0.05g/ml), PG bei RT separat neutralisiert, anschliessend mit der Stärke-Lösung vermischt und bei 50°C neutralisiert							
VII-1	0	50.0	8.81	3.3 +/- 0.5	1.32 +/- 0.24	229 +/- 9	249 +/- 8	0.31 +/- 0.06
VII-2	3.5	50.0	9.06	3.8 +/- 1.4	1.37 +/- 0.21	221 +/- 16	233 +/- 34	0.29 +/- 0.02
VII-3	5.0	50.0	9.07	3.7 +/- 1.4	1.41 +/- 0.33	231 +/- 4	244 +/- 11	0.27 +/- 0.03
VII-4	10.0	50.0	9.29	3.9 +/- 0.5	1.39 +/- 0.08	187 +/- 17	200 +/- 30	0.32 +/- 0.01
VII-5	15.0	50.0	9.73	3.6 +/- 1.1	1.39 +/- 0.27	198 +/- 6	224 +/- 24	0.27 +/- 0.02
VII-6	20.0	50.0	9.00	4.6 +/- 1.0	1.46 +/- 0.17	183 +/- 5	209 +/- 14	0.31 +/- 0.05
VII-7	25.0	50.0	9.29	5.3 +/- 0.8	1.53 +/- 0.22	170 +/- 10	188 +/- 17	0.37 +/- 0.06
VII-8	30.0	50.0	10.14	6.9 +/- 1.7	1.68 +/- 0.09	156 +/- 19	167 +/- 25	0.28 +/- 0.03
VII-9	50.0	50.0	10.10	9.5 +/- 1.4	2.02 +/- 0.12	134 +/- 4	144 +/- 6	0.45 +/- 0.08

In Fig. 3.2 ist die Abhängigkeit des E-Moduls vom PG-Gehalt für diese Serien dargestellt. Für die E-Moduli ergeben sich qualitativ dieselben Zusammenhänge wie für die Festigkeiten.

5

In Fig. 3.3 sind die gemessenen Bruchdehnungen in Abhängigkeit des PG-Gehalts aufgetragen. Sie sind bei Ausbildung eines Netzwerks deutlich geringer als ohne Netzwerk, wenn die Stärke und das eingesetzte PG ein einfaches, unvernetztes Zweiphasensystem bilden.

10

#### 5. Einfluß der Konzentration der Lösungen auf das PG/Stärke-Netzwerk

Da zu erwarten war, dass ausgehend von höher konzentrierten Lösungen dichtere Netzwerke mit einer höheren Anzahl von Netzpunkten pro Volumeneinheit erhalten werden können, wurden zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Versuchsserien mit Lösungen mit jeweils 0,05g trockener Stärke bez. trockenem PG, noch Netzwerke ausgehend von höher konzentrierten Lösungen hergestellt, wobei die Konzentration von Stärke und PG jeweils 0,09g/ml und 0,12g/ml betrug (entsprechend den Versuchsserien 8 und 9). Siehe Tabelle 3.

20

Die hierbei erhaltenen Filme wurden wiederum in der Atmosphäre getrocknet, sodass der Wassergehalt zwar mit dem PG-Gehalt etwas zunahm, wobei aber die drei Versuchsserien vergleichbar sind.

In Fig. 4.1 ist für die drei Konzentrationen die Festigkeit in Abhängigkeit vom PG-Gehalt dargestellt. Dabei kommt deutlich zum Ausdruck, dass höher konzentrierte Lösungen höhere Festigkeiten und damit auch dichtere Netzwerke ergeben.

25

Denselben Sachverhalt widerspiegelt auch Fig. 4.2, wo der E-Modul in Abhängigkeit des PG-Gehalts für die drei Konzentrationen dargestellt ist.

Umgekehrt zeigt Fig. 4.3, dass wie erwartet dichtere Netzwerke außerdem geringere Bruchdehnungen aufweisen.

30

Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Kurven in den Fig. 4.1 bis 4.3 für den PG-Gehalt von 0 % sich in einem Punkt treffen. Die Abweichungen werden einerseits auf

Variationen im Wassergehalt zurückgeführt. Es ist jedoch denkbar, dass auch reine Stärke-Filme eine Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung, aus der sie gewonnen wurden, zeigen können (stärker ausgeprägtes Entanglement bei höher konzentrierten Lösungen).

5

#### 6. Untersuchungen zum Quellverhalten von PG/Stärke-Netzwerken

Von den Filmen der Serien V, VI, VII, VIII und IX wurden Quellversuche während 24  
10 Stunden in synthetischem Magensaft durchgeführt.

Die daraus erhaltenen Volumenquellverhältnisse sind in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Der Effekt des PG/Stärke-Netzwerks kommt hier deutlich zum Ausdruck. Die Filme  
15 mit Netzwerk zeigen kleinere Volumenquellverhältnisse als die Filme ohne Netzwerk und die Reduktion des Volumenquellverhältnis wird durch die Dichte des Netzwerks günstig beeinflusst, d.h. je konzentrierter die Lösung war, woraus das Netzwerk hergestellt wurde, umso geringer ist das resultierende Volumenquellverhältnis.

Tab. 3:

Nr.	PG %	Gly %	H <sub>2</sub> O %	E MPa	$\sigma_m$ MPa	$\varepsilon_m$ %	$\varepsilon_b$ %	d mm
VIII	Stärke und PG in 0.75M KOH gelöst (je 0.09g/ml), bei RT gemischt, auf 60°C aufgeheizt, gemischt und neutralisiert							
VIII-1	0	50.0	6.57	7 +/- 2	1.80 +/- 0.22	192 +/- 7	210 +/- 6	0.51 +/- 0.04
VIII-2	3.6	50.0	6.72	9 +/- 3	2.11 +/- 0.36	171 +/- 19	187 +/- 40	0.51 +/- 0.07
VIII-3	5.1	50.0	6.95	12 +/- 3	2.32 +/- 0.26	170 +/- 25	177 +/- 29	0.55 +/- 0.03
VIII-4	10.2	50.0	7.22	14 +/- 2	2.41 +/- 0.10	157 +/- 20	161 +/- 23	0.72 +/- 0.03
VIII-5	15.3	50.0	8.12	15 +/- 2	2.65 +/- 0.16	129 +/- 15	135 +/- 17	1.04 +/- 0.18
VIII-6	20.3	50.0	7.90	18 +/- 5	2.97 +/- 0.40	95 +/- 15	101 +/- 16	0.88 +/- 0.04
VIII-7	25.4	50.0	8.42	21 +/- 3	3.09 +/- 0.13	97 +/- 5	103 +/- 3	20.88 +/- 0.10
VIII-8	30.4	50.0	8.98	24 +/- 5	3.24 +/- 0.16	87 +/- 10	94 +/- 9	1.09 +/- 0.08
VIII-9	50.5	50.0	9.79	16 +/- 2	2.21 +/- 0.30	40 +/- 12	45 +/- 12	1.52 +/- 0.36
IX	Stärke und PG in 1.0M KOH gelöst (je 0.12g/ml), bei RT gemischt, auf 70°C aufgeheizt, gemischt und neutralisiert							
IX-1	0	50.0	6.10	7 +/- 5	2.20 +/- 0.41	182 +/- 19	190 +/- 19	0.62 +/- 0.07
IX-2	3.5	50.0	6.36	11 +/- 3	2.95 +/- 0.46	165 +/- 10	171 +/- 14	0.47 +/- 0.05
IX-3	5.0	50.0	6.27	14 +/- 6	3.15 +/- 0.04	156 +/- 5	162 +/- 4	0.72 +/- 0.01
IX-4	10.0	50.0	6.36	25 +/- 5	3.84 +/- 0.41	101 +/- 8	109 +/- 10	0.52 +/- 0.08
IX-5	15.0	50.0	6.07	34 +/- 8	3.99 +/- 0.36	72 +/- 13	82 +/- 13	0.63 +/- 0.12
IX-6	20.0	50.0	7.19	37 +/- 7	3.81 +/- 0.12	53 +/- 18	60 +/- 20	0.66 +/- 0.16
IX-7	25.0	50.0	8.21	35 +/- 4	3.65 +/- 0.16	51 +/- 14	54 +/- 16	1.39 +/- 0.15
IX-8	30.0	50.0	9.53	40 +/- 5	3.49 +/- 0.37	22 +/- 3	28 +/- 4	1.22 +/- 0.08

**Ansprüche:**

1. Gel umfassend lineares Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan und ein Quellungsmittel sowie  
5 gegebenenfalls Stärke .
2. Gel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare poly- $\alpha$ -1,4  
Glucan wasserunlöslich ist.
- 10 3. Gel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare poly-  
 $\alpha$ -1,4 Glucan eine Polydispersität von 1,01 bis 50 aufweist.
4. Gel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
15 gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Gewichtanteils an Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan  
zu Stärke im Bereich von 0,01 bis 1 liegt.
5. Gel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Gewichtanteils von Poly- $\alpha$ -1,4-  
Glucan und Stärke zu Quellungsmittel im Bereich von 0.01 bis 0,6 liegt.  
20
6. Gel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass als Quellungsmittel ein Weichmacher ausgewählt unter  
Wasser, Ethylenglykol, Glycerin, Propandiol, Erythritol, Mannitol, Sorbitol,  
Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Milchsäure, 2-Hydroxybuttersäure,  
25 Citronensäure, Apfelsäure, Dimethylsulfoxid und Harnstoff.
7. Gel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass das Gel essbar und/oder biologisch abbaubar ist.
- 30 8. Gel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Gel zusätzlich mindestens einen weiteren pharmakologisch,  
kosmetisch und/oder agrochemisch wirksamen Bestandteil, und/oder geruchs-  
und/oder geschmacksverändernden Zuschläge enthält.

9. Gel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare Poly- $\alpha$ -1,4-Glucan einen Polymerisationsgrad in einem Bereich von 30 bis 300 aufweist.
- 5 10. Verfahren zur Herstellung eines Gels nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Lösung mit dem gelösten Stärkeanteil mit einer zweiten Lösung mit dem gelösten Poly- $\alpha$ -1,4-Glucananteil vermischt und eine Fällung durchgeführt wird.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der poly- $\alpha$ -1,4-Glucananteil in einer Lauge gelöst und die Fällung durch Neutralisation der Lauge mit Säure erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Lauge  
15 Kalilauge mit einer Molarität von 0,01 bis 3,0 eingesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12 dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist unter Phosphorsäure und Citronensäure.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der ersten und zweiten Lösung in einem Zweiwellen-extruder erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die  
25 Neutralisation in einem dem Extruder nachgeschalteten Mischer erfolgt.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass dem Extruder und ggf. dem Mischer eine Breitschlitz- oder Faserspinn Düse zur Formgebung nachgeschaltet ist.
- 30 17. Gel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gel als Film, Folie, Monofilament oder Faser vorliegt.
18. Verwendung eines Gels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 17 in der

Landwirtschaft, im Gesundheits- und Ernährungswesen und in der Kosmetik

19. Verwendung eines Gels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 17 zur Herstellung von Kapseln oder retardierenden Freisetzungssystemen.



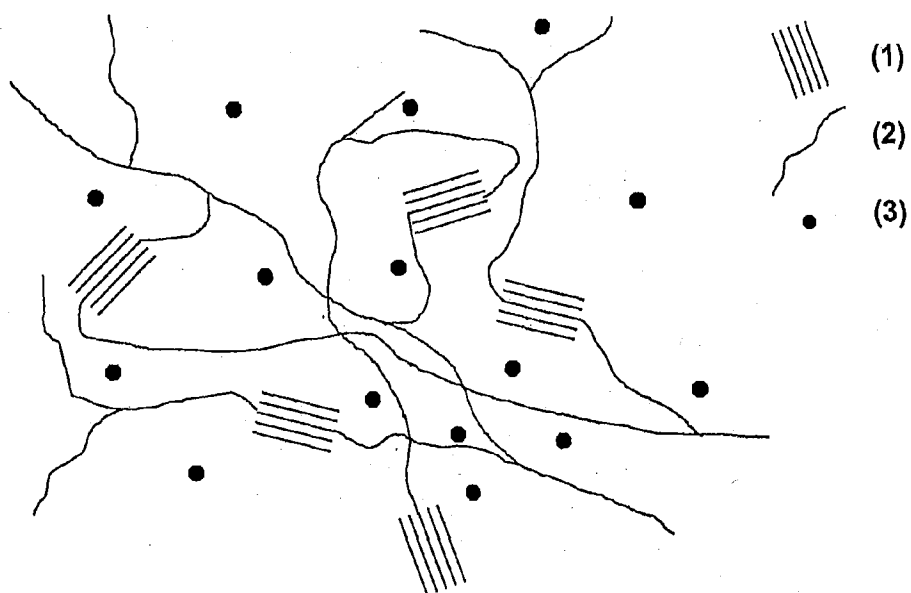
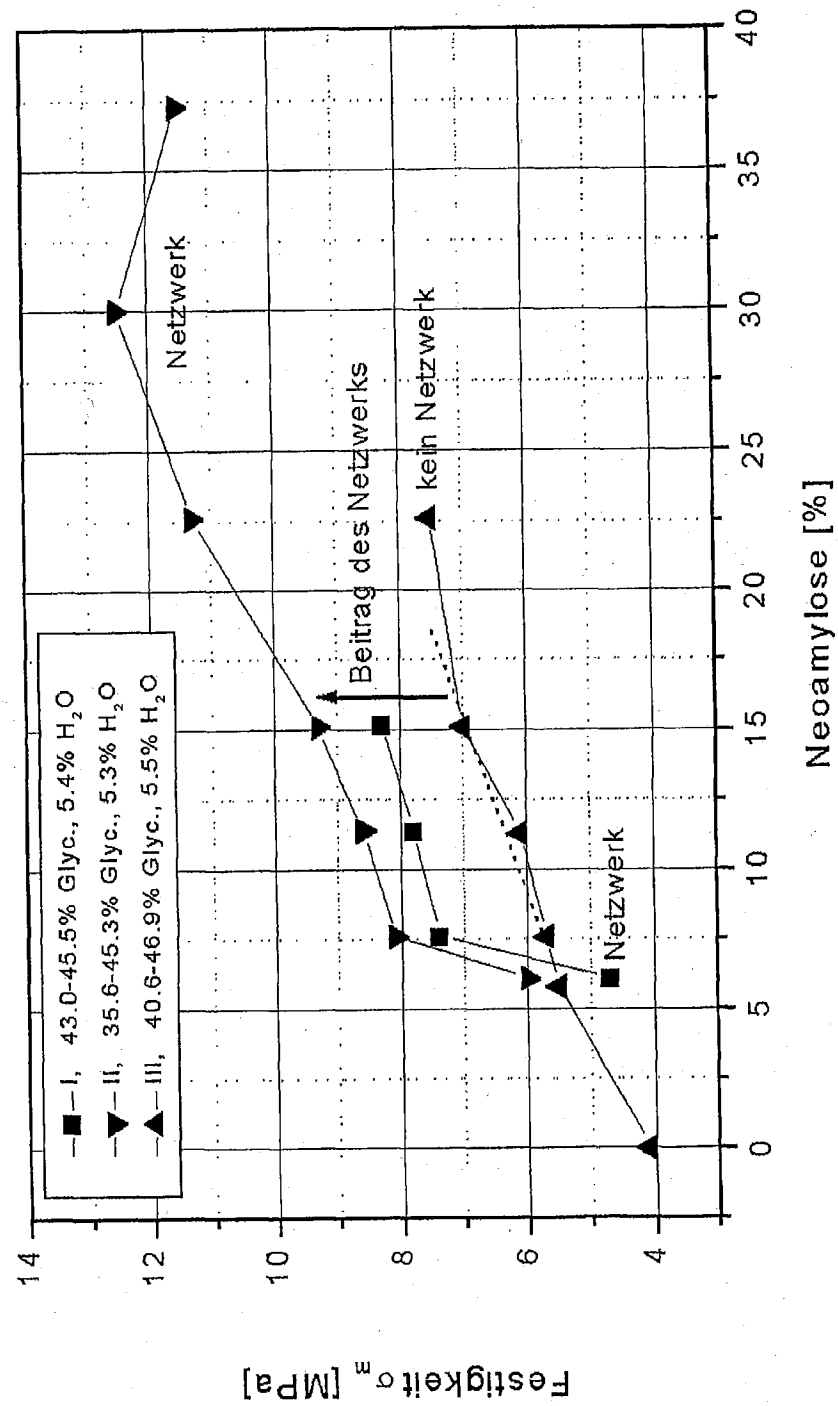
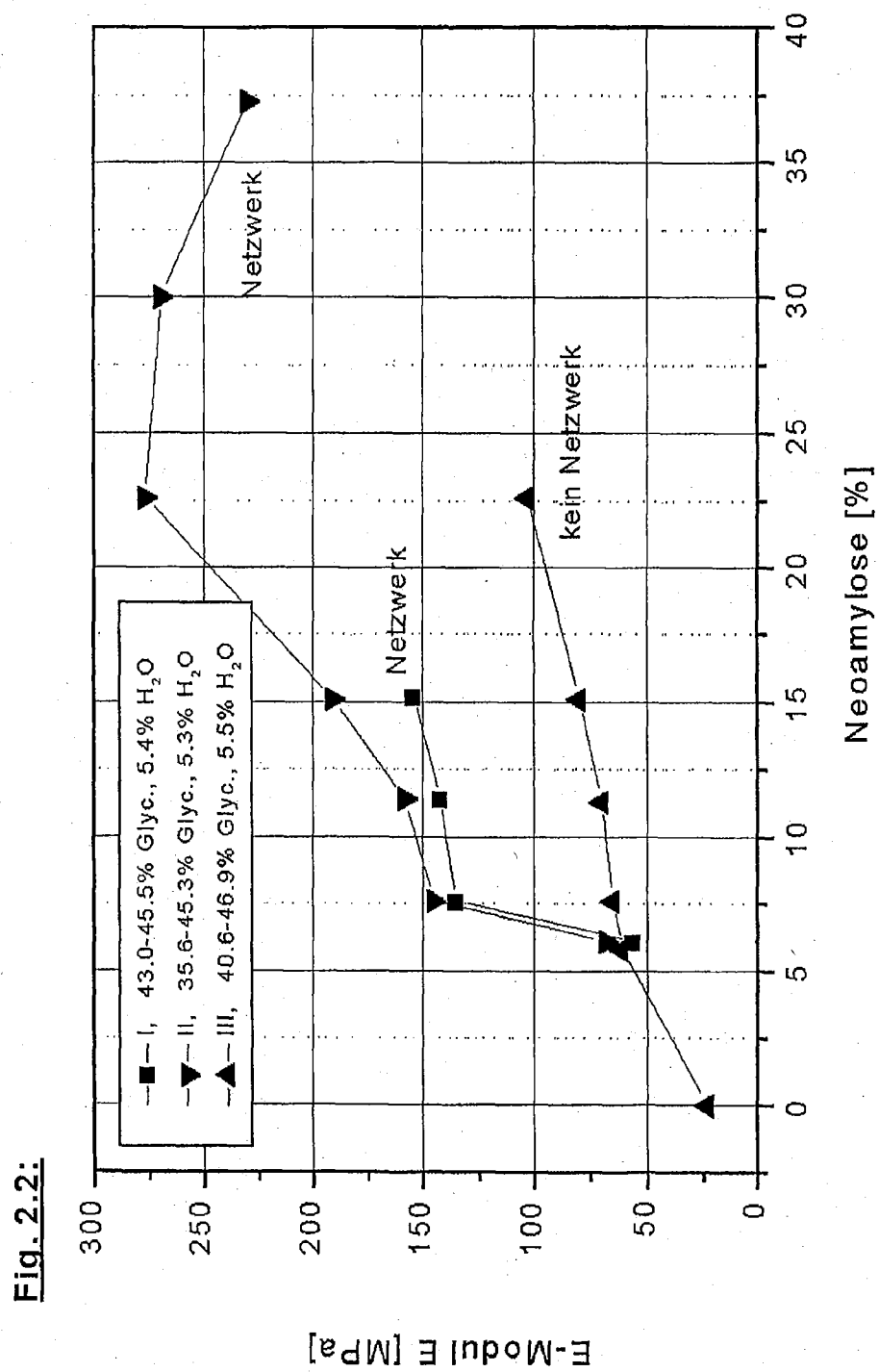
**Fig. 1:**

Fig. 2.1:





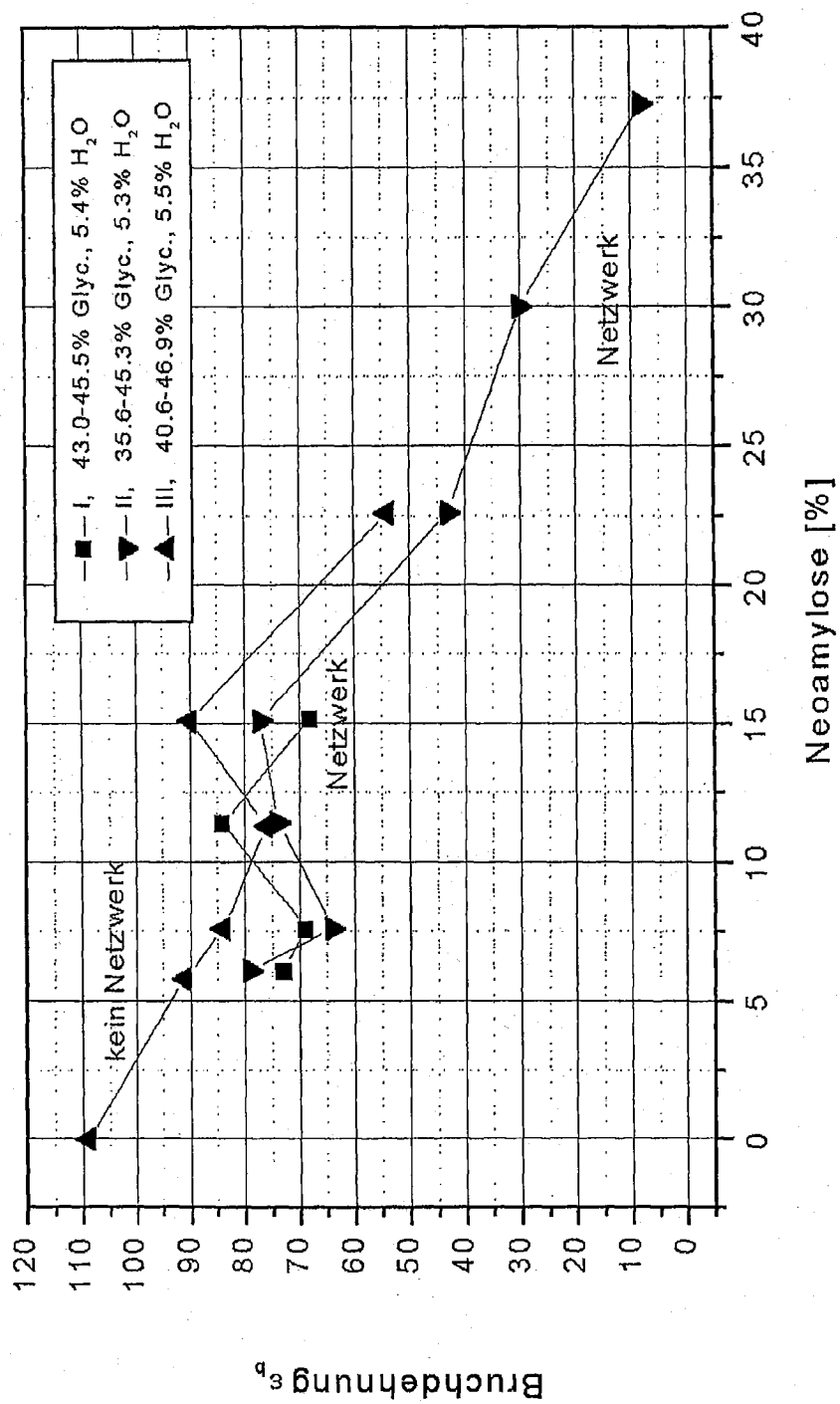
**Fig. 2.3:**

Fig. 3.1:

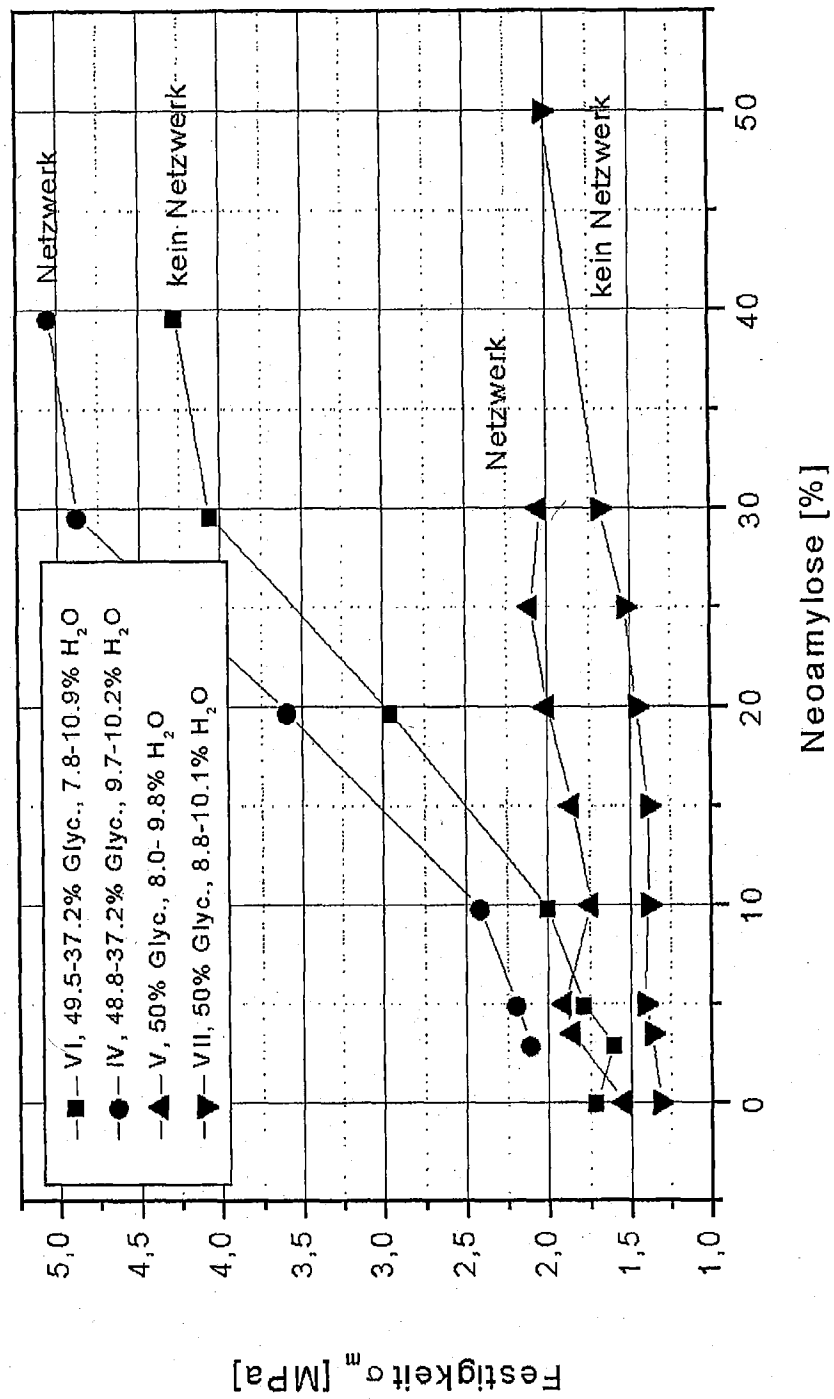


Fig. 3.2:

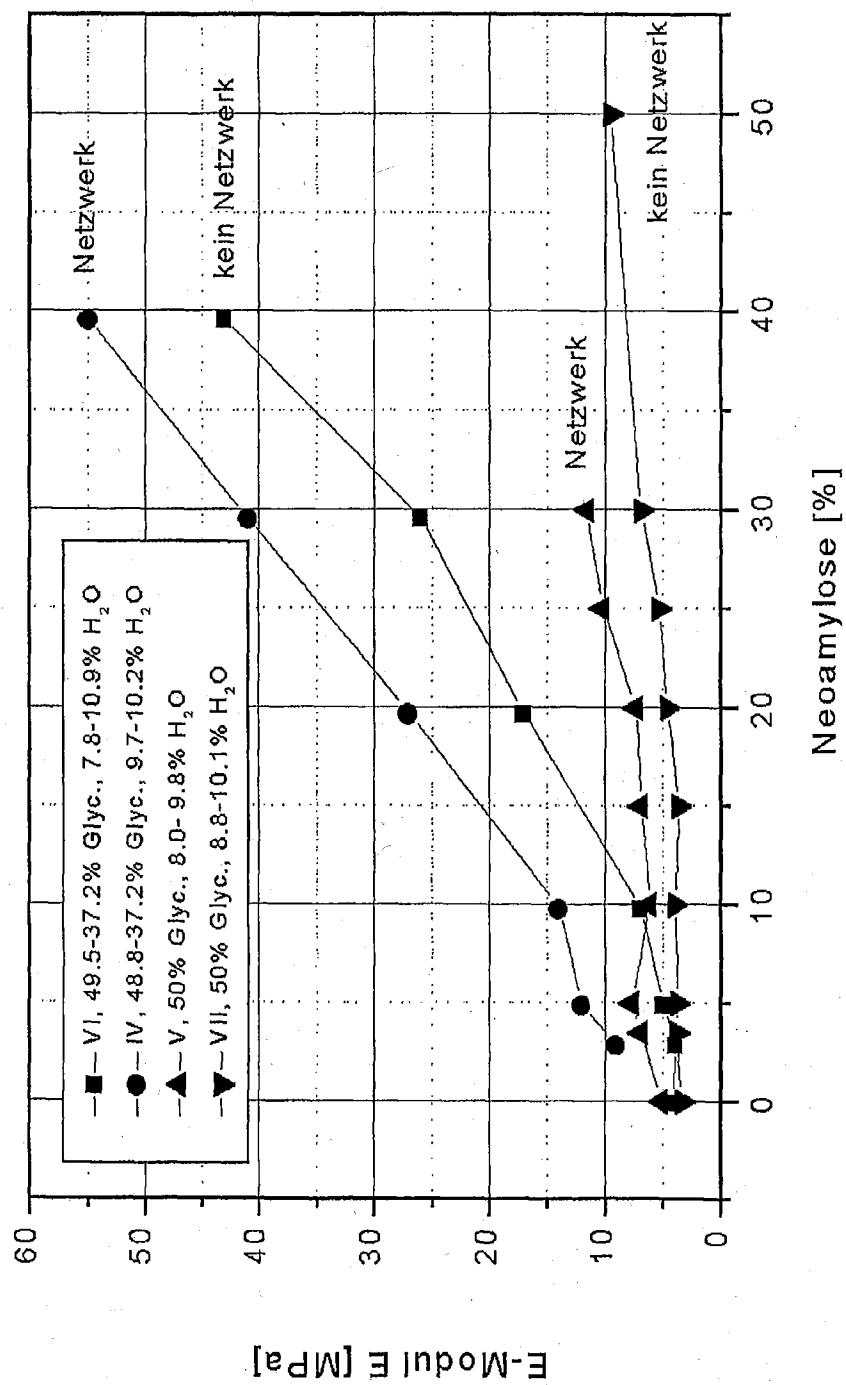


Fig. 3.3.3:

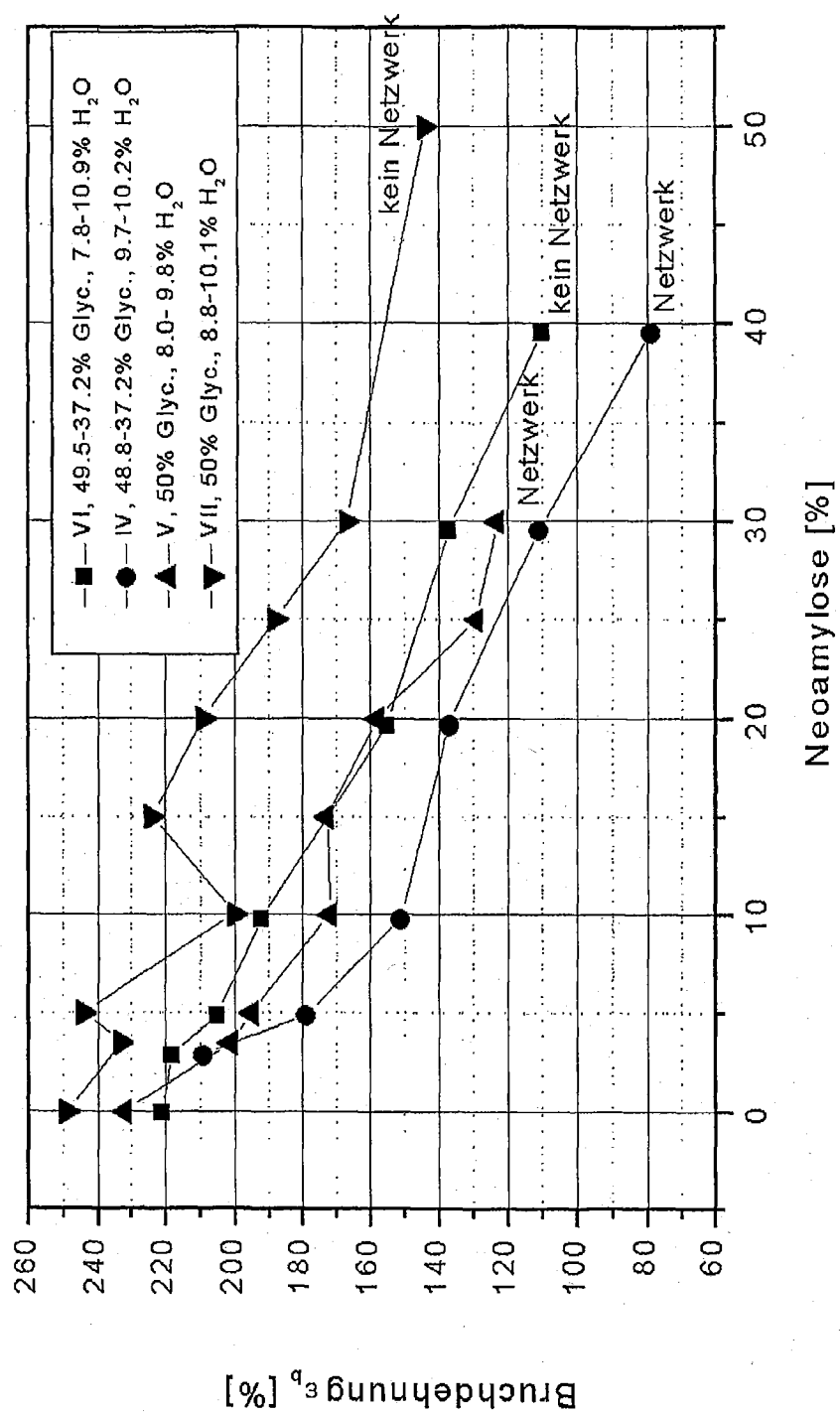
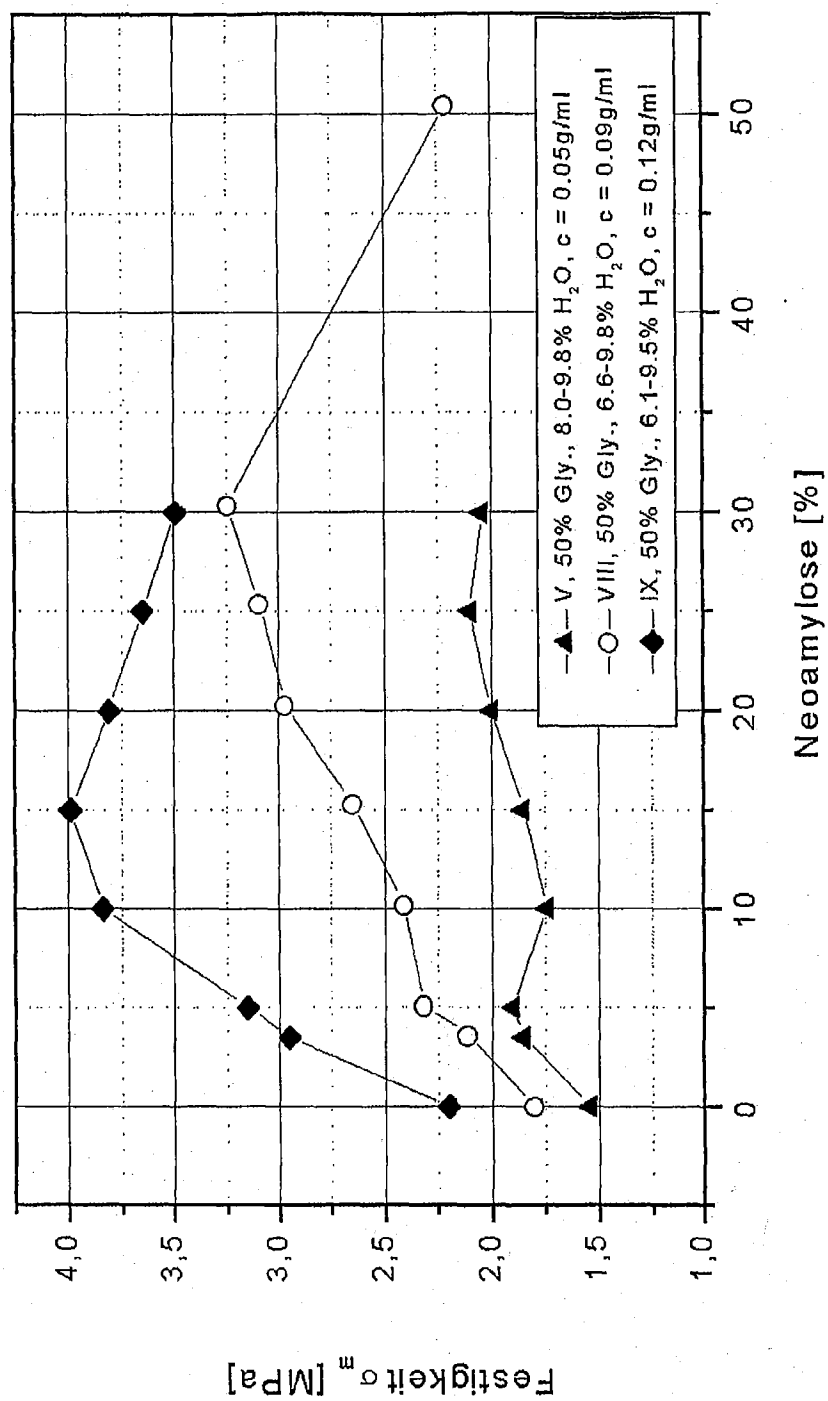


Fig. 4.1:





9/11

Fig. 4.2:

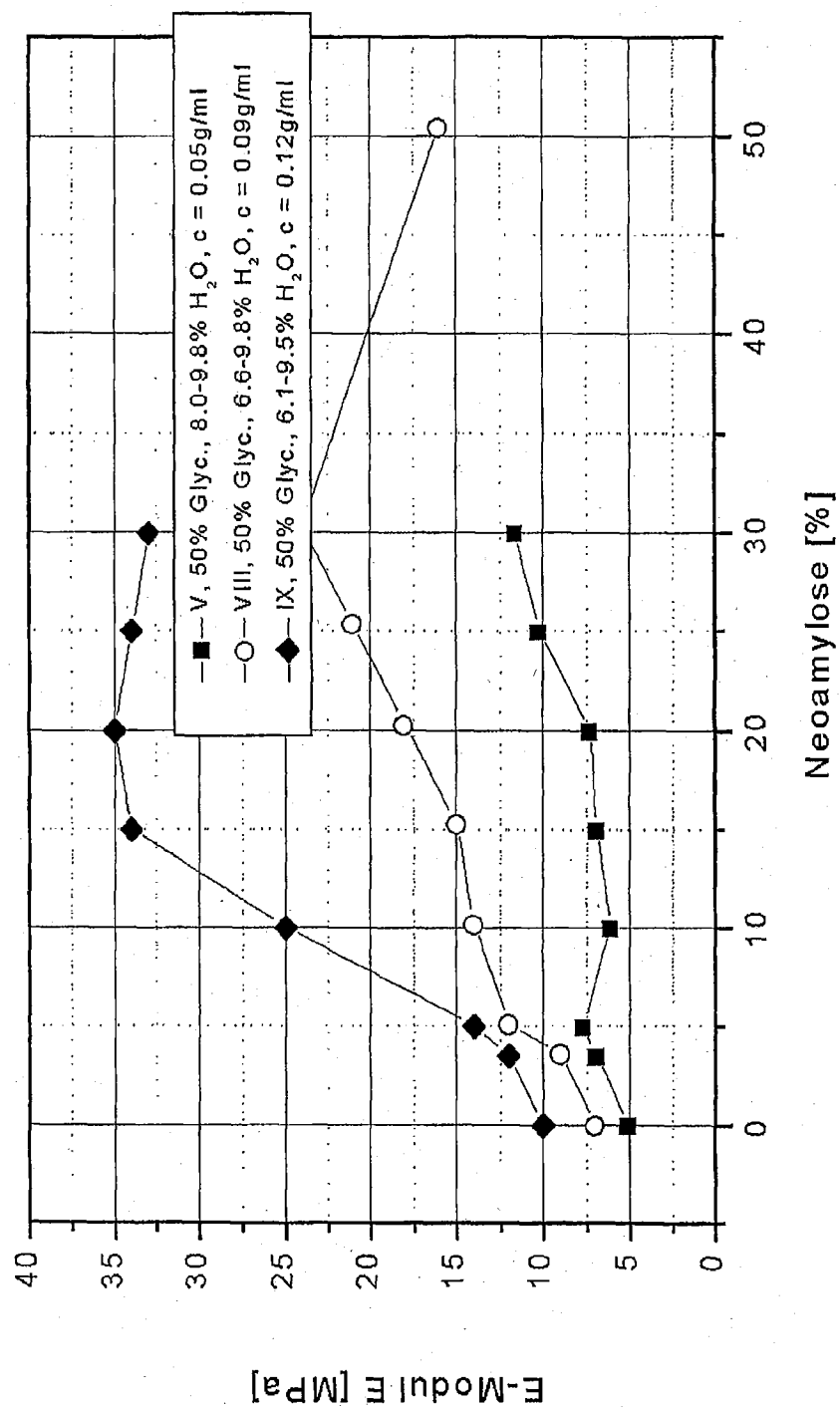


Fig. 4.3:

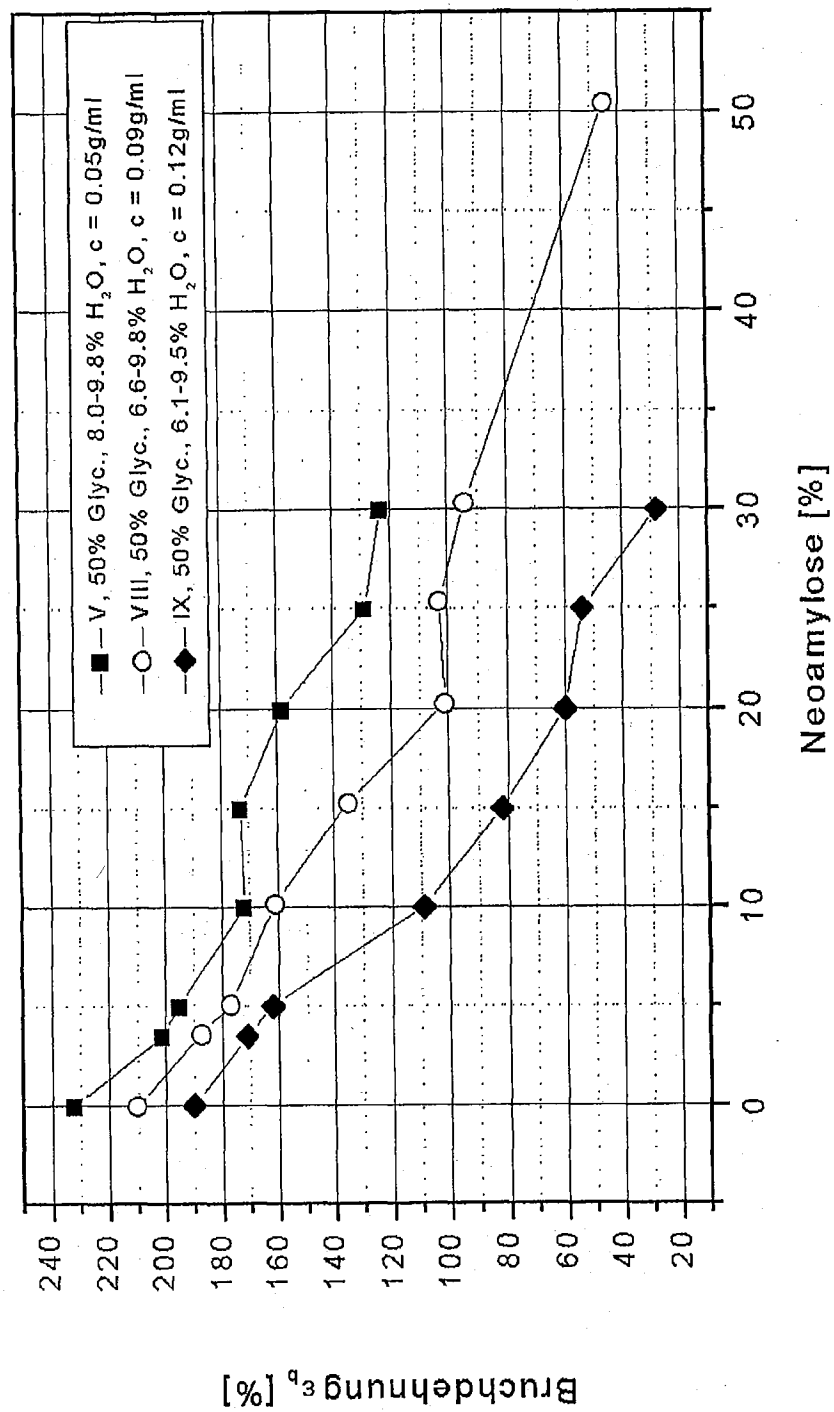
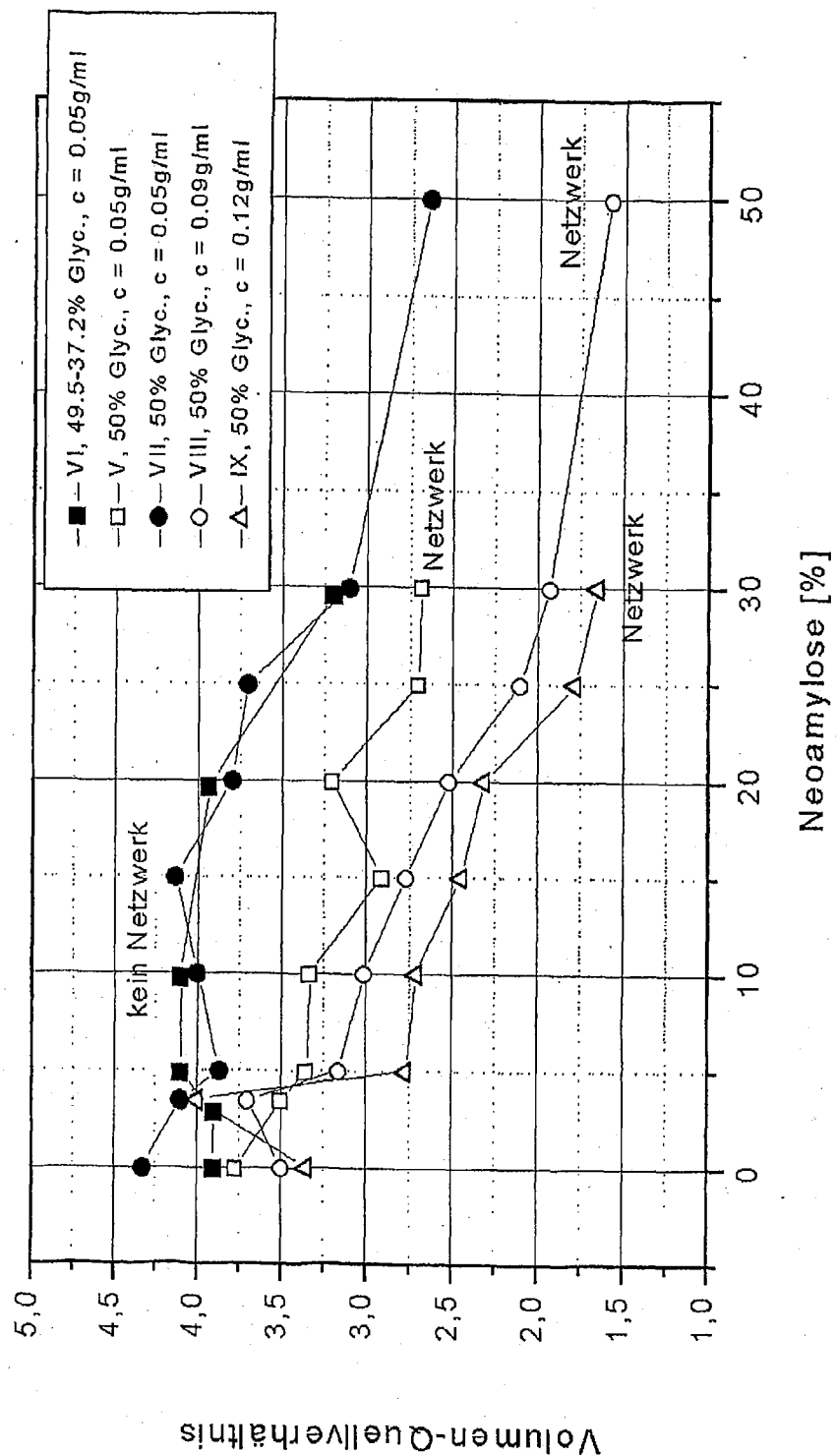


Fig. 5:



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 01/05209

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L3/12 C08J3/075 C08L3/02 B01J13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08J B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 265 632 A (HARRY W. LEACH) 9 August 1966 (1966-08-09) column 1, line 45 - line 47 claims 1-6	1-3,6-9
Y	DE 197 29 273 A (HOECHST AG) 14 January 1999 (1999-01-14) column 4, line 49 -column 5, line 64	1-19
Y	US 3 336 429 A (FRANK E. CAREVIC) 15 August 1967 (1967-08-15) column 1, line 65 -column 2, line 28; examples I,,II column 4, line 16 - line 52	1-19
Y	US 3 128 209 A (FELIX J. GERMINO ET AL.) 7 April 1964 (1964-04-07) column 3, line 60 - line 73	1-19
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2001

Date of mailing of the international search report

17/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 01/05209

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 224 (C-599), 24 May 1989 (1989-05-24) & JP 01 037262 A (NIPPON SHOKUHIN KAKO LTD) abstract & DATABASE WPI Week 198911 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1989-082885 abstract	1
A	DE 26 53 244 A (S.C. JOHNSON & SON INC.) 2 June 1977 (1977-06-02)	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
information on patent family members

In I Application No  
PCT/EP 01/05209

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3265632	A	09-08-1966	NONE	
DE 19729273	A	14-01-1999	DE 19729273 A1	14-01-1999
			AU 8802398 A	08-02-1999
			CN 1262697 T	09-08-2000
			WO 9902600 A1	21-01-1999
			EP 0996674 A1	03-05-2000
			HU 0004700 A2	28-04-2001
			JP 2001509528 T	24-07-2001
			NO 20000025 A	04-01-2000
			PL 337903 A1	11-09-2000
			ZA 9806031 A	11-01-1999
US 3336429	A	15-08-1967	NONE	
US 3128209	A	07-04-1964	NONE	
JP 01037262	A	07-02-1989	JP 2761874 B2	04-06-1998
DE 2653244	A	02-06-1977	CA 1083968 A1	19-08-1980
			DE 2653244 A1	02-06-1977
			FR 2332029 A1	17-06-1977
			GB 1515630 A	28-06-1978
			IT 1076841 B	27-04-1985
			NL 7612909 A	26-05-1977
			US 4071616 A	31-01-1978

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

It nales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05209

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L3/12 C08J3/075 C08L3/02 B01J13/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L C08J B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 265 632 A (HARRY W. LEACH) 9. August 1966 (1966-08-09) Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 47 Ansprüche 1-6	1-3, 6-9
Y	DE 197 29 273 A (HOECHST AG) 14. Januar 1999 (1999-01-14) Spalte 4, Zeile 49 - Spalte 5, Zeile 64	1-19
Y	US 3 336 429 A (FRANK E. CAREVIC) 15. August 1967 (1967-08-15) Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 28; Beispiele I,,II Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 52	1-19
Y	US 3 128 209 A (FELIX J. GERMINO ET AL.) 7. April 1964 (1964-04-07) Spalte 3, Zeile 60 - Zeile 73	1-19
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05209

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 224 (C-599), 24. Mai 1989 (1989-05-24) &amp; JP 01 037262 A (NIPPON SHOKUJIN KAKO LTD) Zusammenfassung &amp; DATABASE WPI Week 198911 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1989-082885 Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 26 53 244 A (S.C.JOHNSON &amp; SON INC.) 2. Juni 1977 (1977-06-02)</p> <p>-----</p>	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 01/05209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3265632	A	09-08-1966	KEINE	
DE 19729273	A	14-01-1999	DE 19729273 A1	14-01-1999
			AU 8802398 A	08-02-1999
			CN 1262697 T	09-08-2000
			WO 9902600 A1	21-01-1999
			EP 0996674 A1	03-05-2000
			HU 0004700 A2	28-04-2001
			JP 2001509528 T	24-07-2001
			NO 20000025 A	04-01-2000
			PL 337903 A1	11-09-2000
			ZA 9806031 A	11-01-1999
US 3336429	A	15-08-1967	KEINE	
US 3128209	A	07-04-1964	KEINE	
JP 01037262	A	07-02-1989	JP 2761874 B2	04-06-1998
DE 2653244	A	02-06-1977	CA 1083968 A1	19-08-1980
			DE 2653244 A1	02-06-1977
			FR 2332029 A1	17-06-1977
			GB 1515630 A	28-06-1978
			IT 1076841 B	27-04-1985
			NL 7612909 A	26-05-1977
			US 4071616 A	31-01-1978